



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**TRATAMENTO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA UTILIZANDO A VERMICULITA
MODIFICADA PARA A REMOÇÃO DE ÓLEO**

VALDETE CAMPOS SILVA

CAMPINA GRANDE

2015

VALDETE CAMPOS SILVA

**TRATAMENTO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA UTILIZANDO A VERMICULITA
MODIFICADA PARA A REMOÇÃO DE ÓLEO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação da Prof.^a Dra. Bianca Viana de Sousa.

Campina Grande - PB

2015

VALDETE CAMPOS SILVA

**TRATAMENTO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA UTILIZANDO A VERMICULITA
MODIFICADA PARA A REMOÇÃO DE ÓLEO**

Dissertação apresentada e aprovada em: 13/04/15

Banca Examinadora:



Professora Dra. Bianca Viana de Sousa
(UAEQ/CCT/UFCG) - Orientadora



Professor Dr. José Jailson Nicacio Alves
(UAEQ/CCT/UFCG) – Examinador (a) Interno



Professor Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(UAEMa /CCT/ UFCG) – Examinador(a) Externo

Campina Grande

2015

*A vida é uma grande universidade,
mas pouco ensina a quem
não sabe ser um aluno...*

Augusto Cury

Aos meus pais, Miguel Pedro da Silva e Maria Das Neves Campos Silva,

Pelo carinho, amor, coragem e crença na minha vitória

E a Deus todo poderoso,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, a Deus o todo poderoso que me mostrou o caminho certo que deveria seguir, sempre com muita fé de que iria conseguir chegar ao fim do mestrado com muita honra, força, coragem, perseverança, paciência e dedicação.

Aos meus pais Miguel Pedro da Silva e Maria Das Neves Campos Silva por sempre terem me apoiado, acompanhando a minha caminhada por cada dia, nestes dois anos de curso. E todos os anos de minha vida o qual sempre foram muito presentes, sempre me enchendo de carinho, amor, dedicação, educação e luta.

A minha querida irmã Claudete Campos Silva Andrade que mesmo tão longe sempre esteve muito presente nesta minha vida acadêmica, que sempre me apoiou desde o momento em que entrei na Universidade até o momento presente. Meu cunhado Vagnei Martins de Andrade que sempre torceu para esta minha vitória.

Aos meus sobrinhos, João Vitor Campos Andrade que me alegra a todo o momento e representa a minha fortaleza pra continuar nesta caminhada, principalmente por se mostrar tão interessado em sempre aprender, e ao Miguel Campos Andrade que mesmo tão pequeno representa muito em minha vida, grande presente que ganhei em ser além de tia, a sua madrinha também.

Ao meu noivo, Carlos Henrique Reguly que sempre torceu por mim, principalmente nos momentos mais dedicados à pesquisa, o qual me apoiou desde as viagens proporcionadas por esta instituição até a conclusão da presente dissertação.

As minhas amigas de infância Fernanda, Márcia, Elaine, e a Karin (*in memoriam*) amizade que sempre durou até que uma grande tragédia a tirou deste plano, mas sei que onde quer que esteja sempre estará vibrando por mim. As minhas primas, Aldilene (Diene) que sempre vibraram com cada conquista em minha vida, a Angelita (Nita) e a Ângela. Pessoas que amo muito e que mesmo muito distante, sempre torceram por mim.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Bianca Viana de Sousa, que me deu a oportunidade de fazer parte desse mundo acadêmico e das pesquisas do Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis (LACCBIO) da Universidade Federal de Campina Grande. Além, dos momentos de carinho, amizade, conselhos e lazer que me foi proporcionado.

A todos que fazem parte do LACCBIO, que sempre estiveram ao meu lado ajudando e dando força para a concretização das pesquisas, desde os momentos mais estressantes até os

prazerosos e alegres, em especial a André, Franciele, Vitória e Thianne, os quais eu convivo a maior parte do tempo.

Ao grande amigo Jonas Santana que faz parte do curso de Graduação em Engenharia Química e também ao PET, que sempre me proporcionou o prazer de sua amizade, carinho e compreensão, e também a parceria em relação à realização dessa pesquisa. A qual eu o admiro pela sua garra e perseverança para a conclusão do curso.

À coordenação e a direção do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela ajuda, compreensão, amizade e atenção nos momentos que necessitei, em especial a secretária Maricé.

A todos que fazem parte do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, e aos docentes e ministrantes das aulas pertencentes ao programa, aos professores André, Bianca, Brandão, João Manzi, Jailson, enfim, obrigada por cada momento de aprendizagem.

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pela oportunidade de realização e concretização de mais um sonho, o título de mestre em Engenharia Química, título este que tenho certeza que me levará para muito mais conquistas.

A CAPES pelo patrocínio no projeto de pesquisa o qual trabalhei sempre com muita dedicação, esforço, paciência e satisfação.

A todos que diretamente ou indiretamente torcem por mim, os meus sinceros agradecimentos.

Muito Obrigada!

RESUMO

As águas oleosas provenientes de descartes de algumas indústrias representam um sério problema para o ecossistema marinho e terrestre, sendo necessário um tratamento prévio para reutilização ou descarte dessas águas. O uso de materiais adsorventes vem sendo bastante estudado pelo fato de minimizar os problemas causadores no sistema ambiental. A busca por materiais de baixos custos, alta capacidade de remoção e fácil disponibilidade são fatores importantes para a sua escolha. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo a avaliação da capacidade de remoção de óleo utilizando argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio e cera de carnaúba líquida em soluções emulsionadas óleo/água. Para tal finalidade, o planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais foi realizado para determinar as condições dos ensaios de banho finito. Para o processo de expansão a argila vermiculita *in natura* foi aferida, antes e depois da expansão, em uma proveta graduada. Foi levada ao forno mufla frio até atingir as temperaturas de 700, 800, e 900 °C e, após atingir estas temperaturas permaneceu por mais 15 minutos no forno. A argila vermiculita expandida foi modificada com o sal quaternário de amônio CTABr e a cera de carnaúba líquida durante 2 minutos, sob agitação constante. Após as modificações, foram preparadas as emulsões óleo/água nas concentrações de 50, 75 e 100 ppm, utilizando o cloreto de sódio, óleo lubrificante Petrobras e água deionizada, sob agitação mecânica por 20 minutos. Para o banho finito, foram utilizadas as amostras da argila modificada, água deionizada, e as emulsões óleo/água, seguindo o planejamento fatorial 2^2 . Após todos os procedimentos, as emulsões óleo/água e as amostras do banho finito, foram avaliadas através do analisador de óleo Horiba OCMA-350. Por meio do tratamento térmico, verificou-se que o processo de expansão das lamelas da vermiculita foi favorecido a temperatura de 700 °C. Nos difratogramas ficou evidenciado a intercalação do sal quaternário de amônio devido aumento da distância interlamelar do pico característico da argila vermiculita expandida. Com os espectros de infravermelhos observou-se a ausência da água adsorvida, ocasionada pelo processo de expansão, e a intercalação do material orgânico. A partir das micrografias verificou-se que a intercalação do sal quaternário de amônio e a cera de carnaúba gerou o preenchimento dos espaços vazios entre as camadas decorrentes da argila expandida que resultaram em aglomerados mais compactos. A argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio apresentou maior potencial na capacidade de remoção, nos tempos de 1h e 3h, e concentração de 100 ppm, em relação à argila modificada com cera de carnaúba. Para a argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio os ensaios 1

(50 ppm/1 hora) e 2 (100 ppm /1 hora) tiveram a melhor porcentagem de remoção de óleo, com 89,72% e 90,80%, respectivamente, e para a argila vermiculita modificada com cera de carnaúba os ensaios 2 (100 ppm/1 hora) e 4 (100 ppm/3 horas) tiveram a melhor remoção de óleo, com 84,21% e 86,90%, respectivamente.

Palavras-chave: vermiculita, emulsões sintéticas, remoção.

ABSTRACT

Oily water from discharges of some industries represent a serious problem for the marine and terrestrial ecosystem, requiring pretreatment for reuse or disposal of these waters. The use of adsorbent materials has been widely studied because of minimizing the problems causing the environmental system. The search for low-cost materials, high capacity removal and easy availability are important factors in their choice. Thus, this study aimed to evaluate the oil removal capacity using vermiculite modified clay with quaternary ammonium salt and wax liquid carnauba in emulsified oil / water solutions. For this purpose, the factorial design 2^2 with three central points was conducted to determine the conditions of finite bath trials. For the process of expansion in nature vermiculite clay was measured before and after expansion, in a graduated cylinder. It was brought to the cold muffle furnace until it reaches temperatures of 700, 800, and 900 ° C and, after reached these temperatures remained for 15 more minutes in the oven. The expanded vermiculite clay was modified with the quaternary ammonium salt, the liquid CTABr and carnauba wax, for 2 minutes under constant stirring. After the modifications, the oil/water emulsions were prepared at concentrations of 50, 75 and 100 ppm, using sodium chloride, Petrobrás lubricating oil and deionized water, under mechanical stirring for 20 minutes. For the finite bath, the samples modified clay, the deionized water, and the oil/water emulsions were used, according to the 2^2 factorial design. Após todos os procedimentos, as emulsões óleo/água e as amostras do banho finito, foram avaliadas através do analisador de óleo Horiba OCMA-350. Through the heat treatment, it was found that the process of expansion of the vermiculite lamellae was favored of 700 ° C temperature. In diffractogram, was evidence the intercalation of quaternary ammonium salt, due to increased interlayer distance from the characteristic peak of the expanded vermiculite clay. With the infrared spectra, were observe the absence of adsorbed water, caused by the expansion process, and intercalation of the organic material. From the micrographs it was found that the intercalation of quaternary ammonium salt and carnauba wax generated filled the voids between layers of the resulting expanded clay which have resulted in more compact aggregation. The vermiculite modified clay with quaternary ammonium salt has the greatest potential removability, the times of 1h and 3h, and 100 ppm concentration, in relation to the clay modified with carnauba wax. For the vermiculite modified clay with quaternary ammonium salt, the tests 1 (50 ppm / 1 hour) and 2 (100 ppm / 1 hour) had the best percentage of oil removal, with 89.72% and 90.80%, respectively, and vermiculite modified

clay with carnauba wax tests 2 (100 ppm / 1 hour) and 4 (100ppm / 3 hours) had the best oil removal, with 84.21% and 86.90%, respectively.

Keywords: vermiculite, synthetic emulsions, removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros: (a) lâmina tipo 1:1, (b) lâmina tipo 2:1.....	24
Figura 2	Argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio.....	29
Figura 3	Reação catiônica na argila modificada com sal quaternário de amônio.....	30
Figura 4	Argila vermiculita <i>in natura</i> cedida pela Bentonisa do nordeste S.A.....	31
Figura 5	Curvas de difração de raios X para as vermiculitas <i>in natura</i> e expandida a 700 °C.....	46
Figura 6	Curvas de difração de raios X para as vermiculitas modificadas, (a) com sal quaternário de amônio, (b) com cera de carnaúba líquida.....	47
Figura 7	Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita <i>in natura</i>	48
Figura 8	Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita expandida.....	49
Figura 9	Espectrofotometria na região do infravermelho para a argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio.....	50
Figura 10	Espectrofotometria na região do infravermelho para a argila vermiculita modificada com cera de carnaúba líquida.....	51
Figura 11	Micrografia da vermiculita <i>in natura</i>	52
Figura 12	Micrografia da vermiculita expandida a 700 °C.....	53
Figura 13	Micrografia da vermiculita modificada com sal quaternário de amônio.....	54
Figura 14	Micrografia da vermiculita modificada com cera de carnaúba líquida.....	55
Figura 15	Gráficos de porcentagem de remoção de óleo das vermiculitas modificadas com sal quaternário de amônio e cera de carnaúba líquida.....	57
Figura 16	Gráficos de pareto das vermiculitas modificadas.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Matriz de ensaios de planejamento 2^2 incluindo os pontos centrais.....	41
Tabela 2	Níveis reais e codificados dos fatores do planejamento fatorial 2^2	42
Tabela 3	Resultados do teste de expansão.....	45
Tabela 4	Composição química das vermiculitas (porcentagem em peso).....	56
Tabela 5	Capacidade de remoção das argilas vermiculitas modificada com sal quaternário de amônio e cera de carnaúba.....	58
Tabela 6	Análise da variância (ANOVA) para porcentagem de remoção para as vermiculitas modificadas.....	59

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
C	Carbono
Ca	Cálcio
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
Ceq	Concentração no equilíbrio
Co	Concentração inicial
C.t	Concentração teórica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTABr	Brometo de Cetiltrimetilamônio
CTAC	Cloreto de Cetil Trimetil Amônio
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difratometria de Raios X
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
GE	Grau de Expansão
E	Ensaio
FTIR	Espectrofotometria na região do Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
nm	Nanômetros
ODTMA	Brometo de octadeciltrimetilamônio
PPM	Partes por milhão
Rem	Remoção de óleo
TMA	Brometo de tetrametilamônio
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Objetivo Geral	20
1.1.2	Objetivos Específicos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Impactos ambientais	22
2.2	Argila	23
2.2.1	Argila vermiculita	25
2.2.2	Argila vermiculita modificada	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	Materiais	34
3.2	Métodos	34
3.2.1	Processo de expansão da argila vermiculita	34
3.2.2	Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	35
3.2.3	Argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio	36
3.2.4	Argila vermiculita modificada com cera de carnaúba líquida	37
3.3	Técnicas de caracterização	37
3.3.1	Difração de Raios X (DRX)	37
3.3.2	Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR)	38
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39

3.3.4	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	39
3.4	Preparação das emulsões óleo/água.....	40
3.5	Realização dos ensaios de banho finito.....	42
3.6	Análises de concentração do óleo através das emulsões óleo/água.....	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	Tratamento da argila vermiculita.....	45
4.1.1	Processo de expansão.....	45
4.1.2	Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	45
4.2	Caracterização da vermiculita.....	46
4.2.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	46
4.2.2	Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR).....	48
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
4.2.4	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	56
4.3	Análises de concentração do óleo através das emulsões óleo/água.....	57
5	CONCLUSÃO.....	62
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
	REFERÊNCIAS.....	65

Capítulo I
Introdução



1 INTRODUÇÃO

O planeta Terra possui 1,4 milhões de quilômetros cúbicos de água. Dados da Organização das Nações Unidas (ONU) revelam que mais de 97,5% da água do planeta é salgada e os 2,5% restantes são água doce, dos quais, mais de dois terços estão presos nas geleiras ou neves eternas. Dos 2,5%, sobram 0,93% para consumo humano (CZAPSKI, 2004).

Logo, considerando-se a limitação dos mananciais de superfície, é provável que, em um futuro não muito distante, as águas subterrâneas venham a ser preferencialmente destinadas ao abastecimento público. Em decorrência dessas tendências, uma alternativa para a atividade industrial é a de utilização da água de reuso (MANCUSO e SANTOS, 2003).

Devido a tal realidade são necessários investimentos em desenvolvimento tecnológico na busca de soluções alternativas para a ampliação da oferta de água, como a utilização da água de reuso, além de ações para a eficiente gestão da demanda, reduzindo os índices de perdas e desperdícios (SAUTCHUK *et al.*, 2005).

No entanto, as indústrias químicas e petroquímicas utilizam grande quantidade de água, o que implica em um custo financeiro considerável. Assim, a redução do consumo de água é bastante visada e o reuso torna-se uma eficaz alternativa para reduzir os impactos causados pelas indústrias de petróleo (CARNEIRO, 2006).

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. 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).

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

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).

Nesse sentido há uma crescente necessidade do desenvolvimento de processos de separações óleo/água mais eficazes, tendo adsorção se mostrado muito eficiente na separação de óleo emulsionado em efluentes (ALThER, 1995).

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

Como também, várias tentativas foram feitas visando transformar em argila vermiculita hidrofobizada. Algumas delas utilizaram como agentes hidrofobizantes os hidrocarbonetos derivados de petróleo parafínico (MARTINS, 1992). Outros utilizaram os agentes comumente aplicados na flotação de minérios. O maior problema encontrado nas pesquisas mencionadas é que os agentes hidrofobizantes formavam com a vermiculita ligações bastante fracas, suscetíveis de serem destruídas em ambientes ácidos ou alcalinos e a temperaturas elevadas. A cera de carnaúba, utilizada por Pinto (1994), mostrou resultados bastante satisfatórios com relação à hidrofobização da vermiculita. Baseado nestes resultados, a vermiculita expandida hidrofobizada com cera de carnaúba foi utilizada neste trabalho para os ensaios de adsorção.

Consequentemente, neste trabalho foi promovida a reação de troca catiônica com o sal quaternário de amônio (Brometo de Cetiltrimetilamônio - CTABr) de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3 (Materiais e Métodos). E também, a argila modificada com cera de carnaúba líquida (agente hidrofobizante), para a remoção de óleo em água, fator expressivo para a redução de contaminação.

Sendo assim, o objetivo central foi o de preparar as argilas modificadas e verificar a remoção de óleo/água a partir das emulsões sintéticas.

Portanto, desta forma, este trabalho tornou-se relevante pela disponibilização de dados experimentais, que enfatizam a redução desta fonte de poluição (óleos), ou seja, a

porcentagem de remoção de óleo significativa, contribuição no desenvolvimento da área em estudo e na preservação do meio ambiente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da capacidade de remoção de óleo utilizando argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio e cera de carnaúba líquida, em soluções emulsionadas óleo/água.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as argilas vermiculita *in natura* e modificadas.
- Avaliar o processo de expansão através do tratamento térmico da vermiculita *in natura* utilizando o forno mufla em diferentes temperaturas a 700, 800 e 900 °C.
- Analisar a influência do sal quaternário de amônio (CTABr) e a cera de carnaúba líquida.
- Avaliar a capacidade de adsorção e remoção de óleos emulsionados das argilas vermiculitas modificadas.

Capítulo II
Revisão
bibliográfica



2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Impactos ambientais

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, o que antes era temido pelas grandes e médias indústrias, começa a ser considerada uma necessidade, pois além de contribuir para o bem estar da sociedade, assegura uma boa imagem para as organizações que aderem às propostas ambientalistas (HAITAIO *et al.*, 2004).

A poluição da água por óleo é especialmente, nociva à vida aquática, porque há a diminuição da penetração de luz e, além disso, perturba o mecanismo de transferência de oxigênio. Conseqüentemente, remover óleo de efluentes é um importante aspecto no controle de poluição de várias indústrias (SRIJAROONRAT *et al.*, 1999). As concentrações desses óleos variam significativamente de uma fonte para outra, e na mesma indústria entre diferentes plantas. Por exemplo, na indústria do petróleo, 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. (ROSA, 2003).

As refinarias são grandes consumidoras de água, gerando em contrapartida, grandes quantidades de despejos líquidos, alguns de difícil tratamento, onde praticamente todas as operações de refino, desde a destilação primária até os tratamentos finais, requerem grandes volumes de água de processo e de resfriamento (NEMEROW, 1971).

As legislações que regulam as emissões de óleos e graxas estão se tornando cada vez mais severa, visto que a resolução CONAMA no 393⁷⁹, de 8 de agosto de 2007 publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73, dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.

Para se adaptar a este novo cenário, a indústria petrolífera vem aprimorando seus processos e desenvolvendo sistemas de gestão ambiental para atender às especificações do mercado interno e externo. Alinhados com esta tendência, já são encontrados bons exemplos de implantação de sistemas e procedimentos de gestão da demanda de água e de minimização da geração de efluentes (MIERZWA, 2002).

No entanto, diferentes fatores podem influenciar na quantidade de óleo presente nas águas de produção, como sua composição do óleo, o pH, a salinidade, a temperatura, a razão óleo/água, o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção (AHMADUN *et al.*, 2009).

Diante disso, os poluentes orgânicos lançados no meio ambiente por atividades industriais são adsorvidos pelos minerais argilosos, que são aluminossilicatos encontrados nos solos e sedimentos. Porém, a superfície das argilas apresenta caráter hidrofílico tendo pouca afinidade com poluentes orgânicos hidrofóbicos. Este caráter hidrofílico das argilas pode ser alterado para hidrofóbico e organofílico pela troca catiônica de cátions inorgânicos como Na^+ e K^+ , naturalmente presentes na estrutura cristalina das argilas, por cátions orgânicos, como o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio, produzindo as argilas organofílicas. Uma das principais aplicações das argilas organofílicas é na adsorção e retenção de efluentes contendo moléculas orgânicas como os compostos da gasolina, óleo diesel, petróleo e indústria têxtil (OZACAR, 2006).

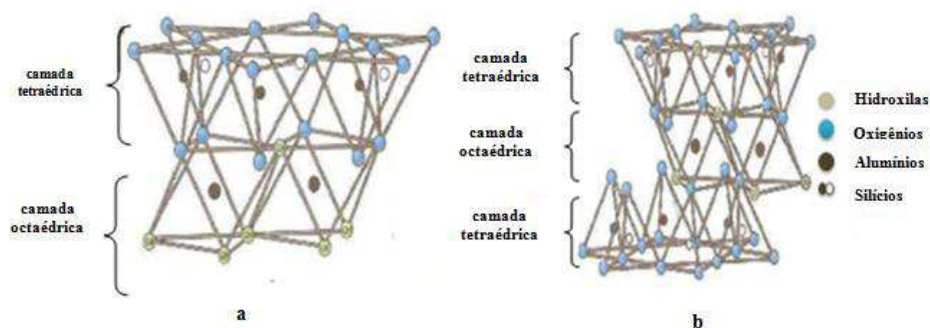
Alguns métodos familiares utilizados para remoção destes íons são precipitação química, troca iônica, extração por solvente, osmose reversa, adsorção, etc. O processo de adsorção se tornou um dos métodos mais preferidos para remoção de contaminantes tóxicos de água, porque é muito efetivo, econômico, versátil e simples, além de ter as vantagens adicionais de aplicabilidade a concentrações muito baixas, conveniente para usar em processos contínuos e de batelada, facilidade de operação, possibilidade de regeneração e reuso, e baixo custo (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008).

A argila modificada por sal quaternário de amônio remove de maneira eficiente os compostos orgânicos de baixa solubilidade da água, como óleos. Apesar de existirem outros tipos de adsorventes para removerem a maioria dos poluentes, alguns são suscetíveis à obstrução dos poros na sua estrutura gerada por hidrocarbonetos grandes. Por esse motivo, as argilas modificadas quimicamente são utilizadas para remoção de óleo devido sua eficiência no processo e seu baixo custo e alta disponibilidade (ALTHER, 1999).

2.2 Argila

SOUZA SANTOS (1989) define a argila como um mineral natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, plasticidade, quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

Figura 1. Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros: (a) camada tipo 1:1, (b) camada tipo 2:1



Fonte: SOUZA SANTOS, 1992.

Sendo assim, a vermiculita é um aluminossilicato hidratado (argilomineral) pertencente à classe dos filossilicatos com estrutura lamelar geralmente trioctaédrica do tipo 2:1, em que a carga lamelar negativa surge principalmente da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos sítios tetraédricos, e de Fe^{3+} e Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas. A carga negativa da rede (camada) que surge dessas substituições são compensadas por cátions hidratados interlamelares (geralmente Na, Ca e Mg) que são livremente organizados e facilmente trocáveis. Além disso, grandes quantidades de moléculas de água podem ser acomodadas entre as lamelas (CARRADO, 2004).

As argilas são formadas por partículas diminutas, 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). O aumento da plasticidade está diretamente ligado à finura da argila e com a presença de matéria úmida produzindo uma ação lubrificante, facilitando o deslizamento de cada uma delas sobre as outras. A plasticidade é destruída com a desidratação pouco térmica (ABREU, 1973).

Por serem constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Além dos argilominerais, possuem geralmente, outros materiais e minerais, tais como: matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita,

dolomita, minerais residuais, e também podem conter minerais não cristalinos ou amorfos (SOUZA SANTOS, 1989).

Uma das muitas qualidades das argilas é a de reter e trocar cátions a fim de compensar deficiências de carga na estrutura. Essas deficiências são devido às substituições isomórficas que ocorrem em porcentagem moderada de silício por alumínio e ferro nas posições tetraédricas e as substituições isomórficas do alumínio por ferro, magnésio, lítio, e outros (FREIRE *et al*, 2003).

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

Com isso, 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).

As indústrias de óleos comestíveis e de derivados de petróleo empregam argilas como agentes descorantes de óleos vegetais e minerais. Existem as que são usadas como agentes tixotrópicos em lamas para a perfuração de poços de sondagem de petróleo e de água (artesianos), e as especiais como catalisadores no craqueamento de petróleo para a produção de gasolina. Aquelas com finalidades específicas como, por exemplo, na manufatura de minas de lápis, como carga para sabão e tecidos, como pigmento para tintas, na fabricação de cimentos e de produtos farmacêuticos (SOUZA SANTOS, 1989).

2.2.1 Argila vermiculita

As principais fontes da argila vermiculita são encontradas em terrenos de topografia ondulada e montanhosa. O processo de extração é executado a céu aberto, semi ou totalmente mecanizado. O teor de vermiculita na jazida é de 10 a 15% do minério, então a vermiculita é concentrada a teores de 15 a 95% e comercializada depois de classificada em vários tamanhos (MARTINS, 1992b).

Sua nomenclatura 1:1 e 2:1 (SILVA, 2008), se prende ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1989).

A partir do tipo de rocha mãe e as condições de decomposição, pode-se ter diferentes tipos de argilominerais. O fator que caracteriza um mineral, além da sua composição química, é a sua estrutura do edifício molecular e suas cargas iônicas. Na natureza as argilas mais conhecidas são: caulinita, montmorilonita, illita, vermiculita, clorita, sepiolita, atapulgita e paligorsquita (SOUZA SANTOS, 1989).

Na grande área de classificação das argilas, o argilomineral vermiculita apresenta semelhanças estruturais com a argila clorita e com a argila montmorilonita. É constituído por unidades de silicato do tipo encontrado nas micas com deficiência de cargas negativas devido às substituições na camada tetraédrica. Os cátions interlamelares neutralizantes são geralmente magnésio, como na clorita, mas diferem desta por estarem rodeadas por água em vez de hidroxilas (WALKER, 1961).

De uma forma geral, a vermiculita pode se apresentar como um material de estrutura escamosa, de coloração que varia do dourado ao esverdeado e densidade de 2,5 a 2,7 g/cm³ quando *in natura* e de 0,06 a 0,2 g/cm³ quando expandida, dependendo da granulometria e do método de expansão. Suas propriedades de superfície, somadas aos altos valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem deste um material adequado para o uso como adsorvente (LIN, 1998).

Para o aquecimento da vermiculita entre as faixas de 800-1000 °C que provoca o afastamento das camadas na direção axial, fenômeno denominado esfoliação ou expansão, fato ligado à vaporização das moléculas de água contidas entre as camadas (UGARTE *et al.*, 2005). O processo de expansão confere a vermiculita propriedades tais como: aumento do volume (em até 20 vezes), diminuição da densidade, área superficial específica elevada e maior capacidade de troca catiônica (HORA *et al.*, 2009).

Quando estas argilas são aquecidas até perder sua água de constituição, ocorre um estouro pelo cozimento, que vem acompanhada de modificações profundas nas propriedades da argila, proporcionando a rigidez das mesmas. Conseqüentemente, após aquecimento adequado e rápido a água contida entre as camadas da vermiculita se transforma em vapor fazendo com que as partículas explodam e se transformem em flocos sanfonados. Cada floco expandido aprisiona consigo células de ar inerte, o que confere ao material excepcional a capacidade de isolamento (ABREU, 1973).

Sabe-se que, durante o aquecimento ocorre a esfoliação que dá a impressão de ser uma simples desintegração mecânica, ao longo da partícula, durante a formação do vapor, deixando a vermiculita com uma resistência mecânica menor quando estes limites de temperatura são ultrapassados (GRUNER, 1934).

Essa propriedade a permite ser utilizada dentre os principais usos na construção civil, está a sua aplicação como isolante térmico e acústico em paredes, na forma de massa para revestimento (reboco), devido à baixa condutividade térmica do material ($60 \text{ cal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$, a $25 ^\circ\text{C}$) e pequena propagação sonora (médias de coeficiente de redução de ruídos superior a 60%), (BRASIL MINÉRIOS, 2014).

O mineral expandido, com granulometria média, fina e superfina, decompõe num importante elemento na composição dos fertilizantes e formação dos solos para a horticultura, principalmente nos períodos de estiagem. Sendo um importante aliado na produção e plantio de mudas, em reflorestamentos de grandes áreas, em horticultura e jardinagem, um inibidor de micro e macro nutrientes de adubos, e estimulador da germinação de sementes, etc. Esta argila na forma expandida constitui-se também num ótimo condicionador de solos ácidos e argilosos, por auxiliar na correção do pH, tornando-os mais soltos, porosos e arejados, de forma a proporcionar um melhor desenvolvimento nas raízes das plantas. Ainda apresenta-se como excelente retentor de umidade (POTTER, 2001).

Consequentemente, esse mineral mostra-se excelente na adsorção, que é utilizada como um processo de purificação, em que o seu uso tem impulso maior sendo aplicada em processos de purificação e separação. Seu emprego está associado também na separação de produtos de alto valor agregado, óleos isolantes (SILVA, 2000).

Dentre as argilas, encontra-se a argila vermiculita que tem mostrado ser um bom adsorvente no tratamento de águas contaminadas com petróleo. Em que, o adsorvente é sólido no qual dar-se o fenômeno de adsorção, adsorvido é o fluido em contato com o adsorvente, e adsorbato é a fase constituída pelos componentes retidos pelo adsorvente (CURBELO, 2002). Estudos realizados por Pinto (1994) e Martins (1992b) afirmaram o poder de adsorção da vermiculita nestes sistemas.

2.2. Argila vermiculita modificada

Com a finalidade de fazer com que o argilomineral adquira aversão à água e uma maior afinidade por compostos orgânicos apolares, a vermiculita expandida geralmente é submetida ao processo de hidrofobização, que consiste na adsorção de uma substância (também apolar) que se impregna nas camadas interlamelares do argilomineral, revestindo-as. Ao adicionar os tensoativos quaternários de amônio em dispersões aquosas de vermiculita, os cátions orgânicos do tensoativo substituem os cátions trocáveis, passando-a de hidrofílica para organofílica com caráter hidrofóbico (LEITE *et. al.*, 2008). Estes cátions são mais facilmente

trocáveis por serem polivalentes e facilitarem a troca por cátions orgânicos de sal quaternário de amônio (tensoativos catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A intercalação de espécies orgânicas em argilas é um modo de se construir conjunto inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede (KAKEGAWA e OGAWA, 2002).

Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913. (MERINSKA, 2002). A qual essa produção de raios X está associada à perda de energia de elétrons, porém a quantidade de energia necessária para produzir um quantum de raios X é muito maior que aquela para produzir um quantum de luz visível (SOUZA SANTOS, 1989).

Essas argilas são dispersáveis em meio orgânico, e adsorvem compostos orgânicos, esta feição abre uma nova e vasta aplicação industrial para este tipo de argila (DIAZ, 1994).

Além de adsorverem compostos orgânicos, também apresentam alta taxa de adsorção para metais pesados (SANCHEZ; AYUSO; BLAS, 1999), uma vez que sua capacidade de troca catiônica (CTC) não é alterada e alguns agentes hidrofobizantes também são agentes complexantes, como por exemplo, a quitosana (BORBA *et al.*, 2013).

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).

Elas baseiam-se nas interações que os minerais de argila podem ter com compostos orgânicos (PAIVA *et al.*, 2008). Existem hoje muitos sal quaternário de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) para preparação de argilas organofílicas (Figura 2), a sua seleção se dá em função do tamanho de suas cadeias, morfologia que influenciam o espaçamento basal obtido da argila organofilizada: a polaridade e quantidade em massa influenciam na compatibilidade com o polímero e facilidade de intercalação deste com a argila. A quantidade de intercalantes ligados à superfície das camadas de argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila (VOSSEM, 2009).

Figura 2 - Argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio.



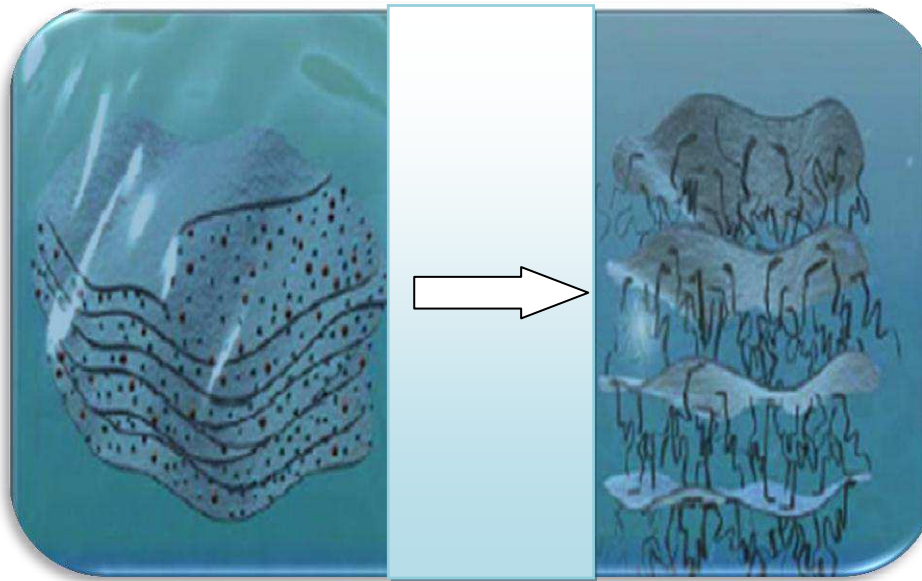
Fonte: Dados de pesquisa

No entanto, este sal quaternário de amônio, em que um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais (DIAZ, 1994). Na maioria das vezes, as partículas da argila encontram-se, em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são camadas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas umas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas (DIAZ, 2001; REDDING *et al.*, 2002).

Conseqüentemente, os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas em organofílicas (introduzem hidrofobicidade). Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica (DIAZ, 1994).

Para a capacidade de troca entre os cátions, a reação dessa troca está representada pela Figura 3, em que as camadas estão mais próximas apenas com os cátions de sódio que são substituídos pela cadeia longa orgânica. Essa troca iônica tem duas conseqüências, a distância entre as folhas individuais é ampliada permitindo que as cadeias poliméricas se movimentem entre elas e as propriedades de superfície de cada folha são alteradas de hidrofílica para hidrofóbica (FISCHER, 2003).

Figura 3 - Reação catiônica na argila modificada com sal quaternário de amônio.



Fonte: FISCHER, 2003

No entanto, além dos materiais naturais como adsorventes, também podemos empregar agentes hidrofobizantes naturais devido ao baixo custo e eficiência na adsorção. Podemos obter bons resultados de adsorção de contaminantes orgânicos hidrofobizando materiais naturais, como, por exemplo, a vermiculita hidrofobizada com a cera de carnaúba líquida, que possui uma larga cadeia de hidrocarbonetos e ésteres, ácidos e hidroxiácidos (BORBA *et al.*, 2011). Essas características conferem a cera de carnaúba propriedades de alto poder de hidrofobização em materiais adsorventes como as argilas (MELO; PINTO, 1998; SILVA Jr., *et al.*, 2003), tornando os materiais com afinidade a compostos orgânicos (BORBA *et al.*, 2011). De acordo com Pinto (1994), a cera de carnaúba utilizada em seu trabalho mostrou resultados bastante satisfatórios com relação à hidrofobização da vermiculita.

A obtenção da vermiculita hidrofobizada é feita com amostras expandidas do mineral. Sobre sua superfície aplica-se, sob condições especiais, uma camada de material orgânico, os chamados coletores. O mineral resultante é capaz de atrair compostos orgânicos, processo conhecido como adsorção. Com isso, a vermiculita hidrofobizada pode retirar da água rejeitos industriais como óleos, derivados de alcatrão e pesticidas. Pode também ser utilizada em casos de vazamentos de óleos, com a vantagem de ser um recurso barato e reutilizável. O mineral transformado é capaz de acumular quatro vezes o seu peso em petróleo, que pode ser recuperado através de solventes orgânicos (como o hexano) e reaproveitado em seguida (MARTINS, 2000).

Ao transformar a vermiculita em um mineral hidrofóbico, em que o mineral transformado é capaz de atrair compostos orgânicos, podendo ser usado no tratamento de águas poluídas por rejeitos industriais, óleos (hidrocarbonetos). A técnica pode também ajudar a remediar desastres ambientais como os recentes derramamentos de óleo (FRANÇA. 2002).

Sendo assim, com a finalidade de reduzir a concentração de óleo disperso, mediante as exigências de órgãos adequados, vários são os sistemas utilizados no tratamento de águas produzidas, para que depois essas águas possam ser descartadas no ambiente. Dentre eles, Pinto (1994) utilizou a argila vermiculita expandida e hidrofobizada, como adsorvente, no tratamento de águas contaminadas com petróleo, com diferentes materiais orgânicos, onde a cera de carnaúba forneceu um dos melhores resultados. Nos experimentos foi adicionado 300 mL de água contaminada com petróleo com concentração de óleo de 20000 ppm e 3 g de argila vermiculita, sob agitação manual.

Outro trabalho foi o de Martins (1992b), que utilizou compostos derivados de silicone, tais como siloxanos, como agentes hidrofobizantes da argila vermiculita, e que hidrofobizada é um excelente agente para limpeza de águas industriais contaminadas por líquidos orgânicos apolares e que também pode ser usada na limpeza e recuperação do óleo proveniente de vazamentos de petróleo em rios e mares.

Curbelo (2002) estudou o processo de adsorção em uma coluna empacotada (leito fixo) utilizando vermiculita expandida e hidrofobizada com cera de carnaúba, como adsorvente, para separação do óleo. 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 vermiculita hidrofobizada 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 da argila 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 III
Metodología



3. MATERIAIS E METODOS

Nesse contexto o desenvolvimento e aperfeiçoamento da argila vermiculita expandida propõe tratar a vermiculita expandida com sal quaternário de amônio e com o agente hidrofobizante de cera de carnaúba líquida. Como também avaliar suas propriedades e seu potencial de adsorção no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito, em escala de laboratório.

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

Neste capítulo serão abordados os materiais e métodos utilizados para a obtenção da argila vermiculita expandida e modificada e, as técnicas de caracterização.

3.1 Materiais

- Argila vermiculita *in natura* fornecida pela empresa Bentonisa localizada em Campina Grande-PB.
- Sal quaternário de amônio (Brometo de cetiltrimetilamônio- $C_{19}H_{42}BrN$) – Vetec
- Carbonato de Sódio PA (Na_2CO_3) – Nuclear.
- Cera de líquida carnaúba (Grand car)

3.2 Métodos

3.2.1 Processo de expansão da argila vermiculita

Inicialmente, pesou-se cerca de 20g de argila vermiculita *in natura* (Figura 4) passada na peneira de tamanho uniforme (# 200) e aferiu-se o volume em uma proveta graduada.

Figura 4 - Argila vermiculita *in natura* cedida pela Bentonisa do nordeste S.A.



Em seguida, colocou-se o material espalhado em cadinho de porcelana, para ter maior área de contato, levando-os ao forno mufla frio. Após o aquecimento nas temperaturas de 700, 800 e 900°C, permaneceu durante 15 minutos, para verificar qual a temperatura de melhor expansão, com o objetivo de eliminar a água adsorvida na vermiculita *in natura*, e consequentemente expandindo-a. Nessa etapa aferiu-se o Grau de Expansão (GE), através da razão entre o volume da vermiculita expandida e *in natura*. O GE é dado pela Equação 1:

$$GE = \frac{V \text{ expandida}}{V \text{ in natura}} \quad (1)$$

Em que:

$V_{\text{expandida}}$: volume de argila vermiculita expandida (medido na proveta graduada);

$V_{\text{in natura}}$: volume de vermiculita *in natura*, antes do processo de expansão.

3.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A determinação de Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da amostra de argila vermiculita expandida foi realizada utilizando-se o Método da mancha do Azul de Metileno (FERREIRA, 1972).

Para tal método, pesou-se 0,5 g de argila vermiculita passada em peneira (# 200) e 5,0 g de areia padrão que foram colocadas em um erlenmeyer. Adicionou-se 100 mL de água destilada, agitou-se bem e colocou no aquecedor magnético com temperatura máxima até entrar em ebulição.

Após a ebulição retirou-se o erlenmeyer e deixou-se resfriar até atingir a temperatura ambiente e reservou-se. Colocou-se em uma bureta de 50 mL a solução de azul de metileno a (0,01 N). Novamente colocou-se o erlenmeyer sobre o aquecedor magnético, sem temperatura.

Dentro do erlenmeyer foram colocados agitadores magnéticos para aumentar a agitação na solução. Em seguida, titulou-se lentamente 2 mL da solução da azul de metileno no erlenmeyer, e agitou-se por 5 minutos. Com o auxílio de um bastão de vidro pingou-se sobre um papel de filtro, observando o formato do pingo. Novamente, titulou-se 2 mL da solução de azul de metileno e aguardou-se mais 5 minutos (sob agitação). Observou-se o formato do pingo, o qual deve estar com o alo formado, conseqüentemente, o ponto de viragem. Repetiu-se o procedimento sucessivamente até quando o pingo ficou bem disperso. Aguardou-se mais 5 minutos e comprovou. Após a realização da análise, utilizou-se a Equação 2 abaixo e calculou-se a CTC da argila.

$$CTC = \frac{M \times f \times v \times 100}{m} \quad (2)$$

Em que:

V = volume da solução de azul de metileno gasto (L);

M = Molaridade da solução de azul de metileno (0,01 M);

m = massa da amostra (g);

CTC = Capacidade de Troca de Cátions;

f = fator de correção da solução de azul de metileno.

3.2.3 Argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio

Prepararam-se dispersões contendo 800 mL de água destilada e 20 g de argila, no qual a argila foi adicionada aos poucos, sob agitação mecânica e com aquecimento a 80 °C por 25 min. Em seguida foi preparada uma solução aquosa do sal quaternário de amônio (CTABr), em que a quantidade do sal utilizado foi decorrente da técnica de capacidade de

troca catiônica (CTC) e resultante dos cálculos descritos na Equação (2). Essa solução foi adicionada as dispersões e mantida sob agitação por 30 min. Após esse período os recipientes foram fechados e mantidos a temperatura ambiente por 24 horas. Os materiais foram lavados, filtrados com água deionizada e, secos em estufa a 80 °C por 24 horas. O material seco foi desagregado e peneirado em peneira Tyler de 200 mesh.

3.2.4 Argila vermiculita modificada com cera de carnaúba líquida

O hidrofobizante utilizado neste trabalho foi a cera de carnaúba líquida. Inicialmente pesou-se cerca de 10 g de vermiculita expandida e a colocou em um erlenmeyer. Aqueceu-se o sistema até 200 °C em uma manta aquecedora isolada termicamente com papel alumínio para evitar a perda de calor. Em seguida, adicionou-se 10%, ou seja, 1,0g em peso da cera de carnaúba e agitando com um bastão de vidro para homogeneizar a mistura durante 2 minutos. Deixou-se o sistema esfriar a temperatura ambiente e depois passou o material em peneira Tyler de 200 mesh.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Difractometria de Raios X (DRX)

Essa caracterização é para o estudo das estruturas cristalinas, onde medem diretamente a distância entre planos paralelos de determinados pontos do reticulado cristalino. É usada para determinar os parâmetros do reticulado de um cristal.

A técnica de difração de raios X usada foi o método do pó, usou-se uma amostra em pó, que foi colocada em um suporte afixado no equipamento, assegurando assim que algumas das partículas estiveram orientadas, em relação ao feixe de raios X, de maneira a satisfazer as condições de difração da lei de Bragg (Equação 3). Essa técnica utilizou um difratômetro de raios X, que tem um contador de radiação para detectar o ângulo e a intensidade do feixe difratado. À medida que o contador se move num goniômetro circular que está sincronizado com a amostra, um registrador representa a intensidade do feixe difratado. Deste modo, podem registrar-se, simultaneamente, os ângulos dos feixes difratados e as respectivas intensidades.

Os comprimentos de onda dos raios X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios X se choca com um

sólido cristalino (amostra), produzindo picos de radiação, de várias intensidades, as quais serão identificadas de acordo com cada material analisado.

O material foi analisado em um aparelho da marca Shimadzu XRD-6000 com Cu $K\alpha$, um tamanho de passo de 0,020, 2 θ e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 5 a 45°. Os valores dos espaçamentos interplanares $d(hkl)$ puderam ser obtidos utilizando a lei de Bragg descrita na Equação 3:

$$n\lambda = 2(hkL)\text{sen}\theta \quad (3)$$

Em que:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

d_{hkl} : distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller;

3.3.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR)

Atualmente é muito importante o conhecimento de Espectrofotometria em análises químicas. O espectro, que é o registro das características espectrais de uma substância, mostra a quantidade de energia absorvida ou emitida a cada comprimento de onda ou de frequência do espectro eletromagnético.

Como a amostra é submetida a estas análises na região do infravermelho, é interessante salientar de como funciona o sistema. O espectro eletromagnético é uma arrumação da radiação de acordo com o comprimento de onda, e o instrumento que permite o percurso da radiação, por meio do prisma, permite determinar a intensidade da radiação nos diferentes comprimentos de onda, através da obtenção do espectro. O sistema consiste em passar um feixe de energia radiante (luz) através da amostra e medir sua absorção, assim, utiliza-se um colimador que localiza o feixe específico de luz sobre um prisma de quartzo, que decompõe a luz nas cores do espectro.

O feixe de luz monocromática é localizado por uma fenda seletora (existem várias fendas) e enviado para uma cubeta com a amostra. A luz transmitida é medida por uma fotocélula acoplada a um galvanômetro. Um feixe de luz atravessa a amostra e a quantidade desta luz que for absorvida pela substância informa sobre a quantidade e a qualidade dos componentes desta amostra.

As análises foram realizadas pelo método do pó utilizando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), com comprimentos de onda na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com incrementos de 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta caracterização usa a interação entre o feixe de elétrons e a amostra, gerando grandes informações adicionais sobre os materiais. No MEV, um feixe de elétrons “varre” (por isso o nome da técnica) a superfície da amostra. O funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial no filamento. Dentro da coluna, os elétrons gerados pelo filamento de tungstênio, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente que o focaliza sobre a amostra, a varredura acontece através de bobinas.

Acontece um aquecimento do filamento decorrente da variação da aceleração dos elétrons. A parte positiva (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da lente, a qual ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

As argilas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da PHILIPS XL30FEG (Field Emission Source) com um espectrofotômetro de energia dissipativa acoplado. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (LCMa) da Universidade Federal de Campina Grande.

3.3.4. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Este equipamento é acoplado juntamente no momento da caracterização do MEV, é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Através desta técnica podem ser caracterizados elementos com número atômico superior a 11. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos são excitados, mudando de níveis energéticos, e quando retornam para a sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um

detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local.

O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV ajusta imagens nítidas, o EDS permite a identificação imediata. Além da identificação do mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, o qual facilita bastante a busca por identificação da amostra.

Para determinar a composição química da argila vermiculita, obtidos pelo método do pó, foi utilizado um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva – EDS-700 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. As amostras foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente à Unidade Acadêmica de Ciência e Engenharia de Materiais - UAEMa da Universidade Federal de Campina Grande.

3.4. Preparação das emulsões óleo/água

Para a obtenção das emulsões óleo/água nas concentrações de 50, 75, 100 ppm (argila modificada com sal quaternário de amônio e cera de carnaúba líquida), utilizou-se o óleo lubrificante mineral da PETROBRAS. Após a realização de cálculos obteve-se as concentrações iniciais de óleo em solução, sendo a concentração inicial uma das variáveis independentes para a realização do planejamento fatorial com pontos centrais. Foram preparadas amostras de 200 mL de água, e sob agitação, foi adicionado o cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 5000 ppm 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 Tabela 1 está apresentada a matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo os pontos centrais do sistema de adsorção em banho finito, para o óleo sobre a argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio e cera de carnaúba líquida.

Tabela 1 – Matriz de ensaios do planejamento 2^2 incluindo os pontos centrais.

Experimentos	Fatores	
	Concentração	Tempo
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

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

Este planejamento é uma forma de avaliar os efeitos dos fatores (concentração e tempo) e a interação entre eles. Sendo, os maiores e menores níveis representados com os sinais (+) e (-), respectivamente. Os quais equivalem concentração de 100 e 50 ppm, maior e menor nível, respectivamente. E tempos de agitação de 3 e 1 hora, maior e menor nível, respectivamente, para as argilas modificadas com sal quaternário de amônio e a cera de carnaúba líquida.

No entanto, na Tabela 2 estão apresentados os níveis reais e codificados do planejamento fatorial 2^2 incluindo os pontos centrais do sistema de adsorção em banho finito, para o óleo sobre a argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio e cera de carnaúba líquida.

Tabela 2 - Níveis reais e codificados dos fatores do planejamento fatorial 2².

Fatores	Argila Modificada com sal quaternário de amônio e cera de carnaúba
Concentração de óleo em solução (ppm)	(-1) = 50
	(0) = 75
	(+1) = 100
Tempo de agitação (horas)	(-1) = 1
	(0) = 2
	(+1) = 3

3.5. Realização dos ensaios de banho finito

Os ensaios foram realizados seguindo-se a matriz (sinais algébricos) de ensaios descrita na Tabela 1. Pesou-se 0,5 g de argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio e cera de carnaúba líquida, e colocou-a em contato com 50 mL das emulsões com concentrações de 50, 75 e 100 ppm. O conjunto (emulsão óleo/água + argila vermiculita modificada) foi mantido, sob agitação mecânica média em uma mesa agitadora durante os tempos de 1, 2 e 3 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

3.6. Análises de concentração do óleo através das emulsões óleo/água

As análises de concentração do óleo, presente na amostra, foram feitas através do equipamento HORIBA OCMA-350. Este, que é um analisador de teor de óleo, o qual absorve a radiação infravermelha.

O instrumento de medição, através de uma célula de quartzo (local da amostra) que mantém limpo o instrumento de possíveis derrames, leva alguns minutos para realização da análise de óleo, em cada amostra. O óleo foi extraído, utilizando o solvente (S-316) de extração, que foi homogeneizado com a amostra, nas mesmas quantidades. Os resultados da análise podem ser apresentados em três diferentes unidades mg/L do óleo na água, mg/kg do

óleo no solo, e absorvência para a capacidade de adsorção de óleo. No presente trabalho foi utilizado mg/L.

Os ensaios foram utilizados para a determinação do teor de óleo presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Foi realizada a análise quantitativa *sem* a geração das curvas de espectrofotometria de infravermelho, fato que foi devido à ausência do monitor acoplado ao equipamento. A porcentagem de remoção (% Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das Equações 4 e 5, respectivamente.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Em que:

% Rem: porcentagem de remoção;

C_0 : concentração inicial (ppm);

C: concentração final (ppm).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (5)$$

Em que:

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 IV
Resultados e
discussão



4. RESULTADOS E DISCUSSAO

4.1 Tratamento da argila vermiculita

4.1.1. Processo de expansão

Os resultados do Grau de expansão da vermiculita *in natura* encontram-se na Tabela 3, para verificar em qual temperatura que a argila expandiu melhor.

Tabela 3 - Resultados do teste de expansão.

Temperatura (°C)	M. in (g)	M. exp (g)	V. in (ml)	V. exp (ml)	GE
700	20,0034	18,1012	21,5	28,0	1,3023
800	20,0031	18,0052	21,5	27,5	1,2791
900	20,0030	17,6826	21,5	27,0	1,2558

LEGENDA: M. in – Massa da vermiculita *in natura*; M. exp – Massa da vermiculita expandida; V. in – Volume da vermiculita *in natura*; V. exp – Volume da vermiculita expandida.

Esta etapa fez-se necessária, uma vez que, com o afastamento das camadas interlamelares, o argilomineral adquire uma maior capacidade para acondicionar mais volume de óleo. Observou-se o aumento do volume da vermiculita devido ao aumento do espaçamento interlamelar e diminuição da massa devido à evaporação de água. Valores de GE acima de 1,0 são considerados bons resultados de expansão (FRANÇA e LUZ, 2002). O GE de 1,3023, descrito na Tabela 3 além de ser o melhor resultado de expansão obtida, também é viável quanto ao custo, devido à redução da temperatura do forno mufla.

4.1.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da amostra de argila vermiculita expandida através do método do azul de metileno apresentou um resultado de 112 meq/100g de argila,

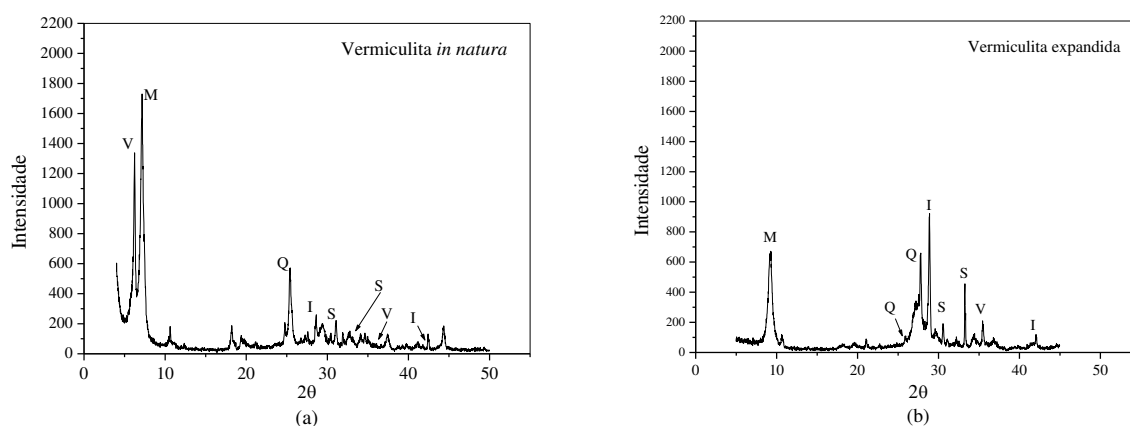
De acordo com Martins (1992b) a capacidade de troca de cátions (CTC) é elevada, estando na faixa de 110 a 180 meq/100g de vermiculita.

4.2 Caracterização da vermiculita

4.2.1. Difratometria de Raios X (DRX)

Na Figura 5 (a,b) estão apresentadas as curvas de difração de raios X para a argila vermiculita *in natura* e expandida, respectivamente.

Figura 5 - Curvas de difração de raios X para as vermiculitas *in natura* e expandida a 700°C

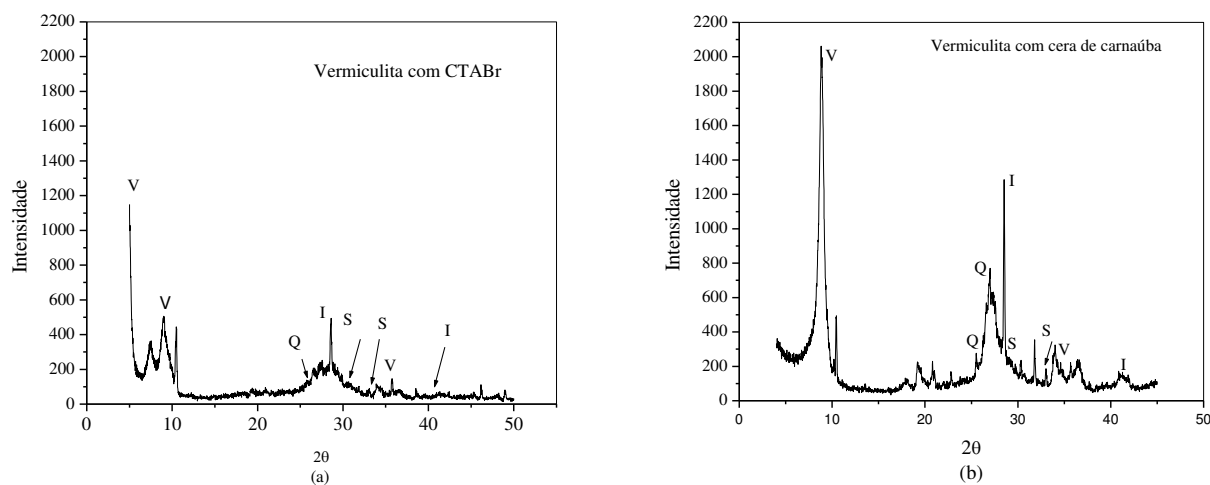


Na Figura 5 (a) observou-se o pico característico da vermiculita com um espaçamento de 14,19 Å e logo em seguida, o do argilomineral mica com um espaçamento de 12,31 Å. Os demais picos são característicos de argilominerais que têm estruturas complexas, como a sepiolita (4,87 Å), quartzo (3,50 Å), ilita (3,09 Å e 2,15 Å), sepiolita (2,93 e 2,69 Å), vermiculita (2,53 Å). Estes argilominerais modificam a morfologia e também os sítios ativos do material (regiões ativas para adsorção), diminuindo a capacidade adsortiva.

Na Figura 5 (b) ocorreu uma fusão dos dois primeiros picos (o da vermiculita e o da mica), notou-se a ausência do pico da vermiculita e a diminuição da intensidade do pico da mica, com espaçamento de 9,45 Å, ocorridos devido à expansão da argila vermiculita com 700 °C. Os demais picos permaneceram, e apresentaram um aumento da intensidade, pois a eliminação da água no material fez com que ficaram mais evidentes esses picos.

Na Figura 6 (a e b) estão apresentadas as curvas de difração de raios X para a argila vermiculita modificada.

Figura 6 - Curvas de difração de raios X para as vermiculita modificadas, (a) com sal quaternário de amônio, (b) com cera de carnaúba líquida.



Legenda: V = vermiculita, Q = quartzo, I = ilita, S = sepiolita,

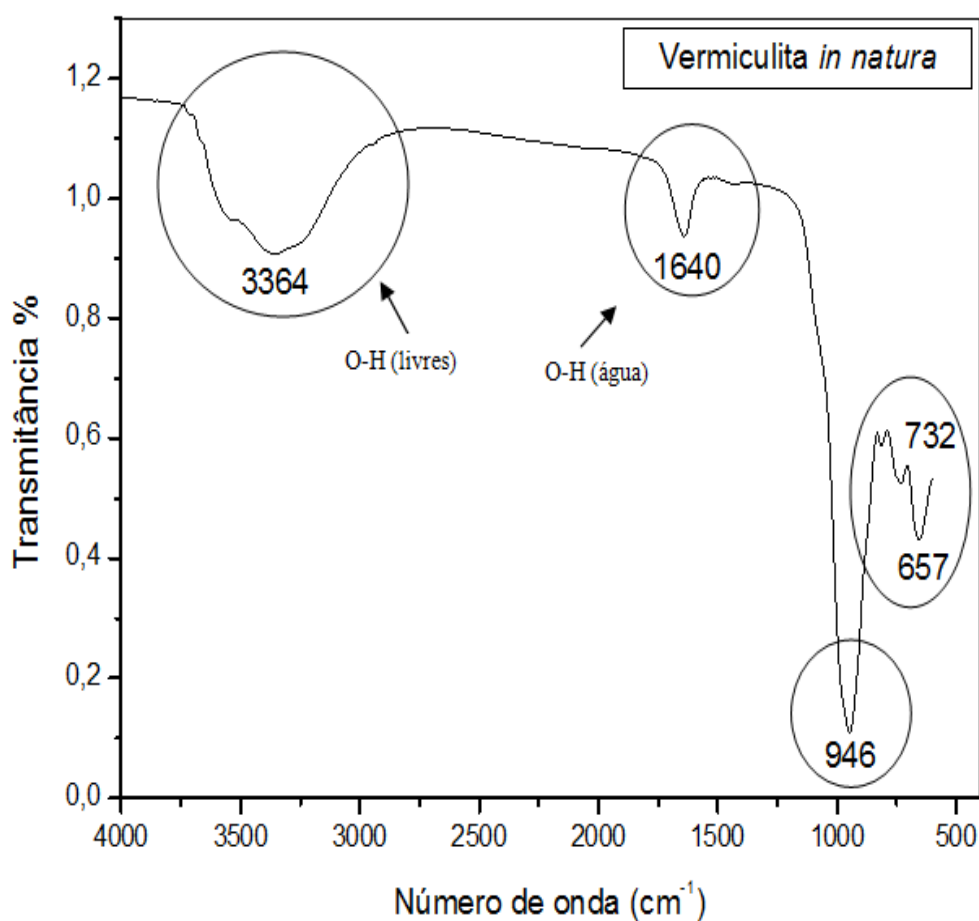
Observou-se que os processos de modificação da argila com o sal quaternário de amônio e a cera de carnaúba líquida, provocaram a presença do pico característico da argila vermiculita, o qual havia tido uma fusão com a mica, decorrente ao processo de expansão da argila. Na Figura (6a), observou-se uma distância interlaminar de $9,92 \text{ \AA}$, onde caracteriza a intercalação do sal na amostra, e os demais picos presentes na argila expandida como o quartzo, sepiolita e ilita, permaneceram, mas com intensidades menores, devido ao processo de organofilização. Botelho (2006) trabalhou com a argila esmectita sódica natural e organofilizada, e obteve um aumento da distância interlaminar da argila modificada com o sal quaternário de amônio quando comparada com a argila esmectita sódica evidenciando assim, a intercalação do sal na amostra. Obteve para a argila organofilizada à distância interlamelar de $19,64 \text{ \AA}$, enquanto que para a argila esmectita, a distância de $12,67 \text{ \AA}$.

Para a amostra de argila modificada com a cera de carnaúba líquida na Figura (6b), observou-se o pico característico da argila vermiculita com intensidade de $17,38 \text{ \AA}$, no qual demonstra a modificação na argila. Apesar de o hidrofobizante possuir uma cadeia longa, o qual poderia dificultar a modificação e a tornar mais complexa a sua intercalação nas lamelas da argila, porém o tempo de intercalação favoreceu o processo, tornando o pico mais intenso. Os demais picos permaneceram na amostra, mas com intensidade maior do que na expandida, em que mostra o processo de hidrofobização bem sucedido na argila.

4.2.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR)

Na Figura 7 estão apresentados os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho para a argila vermiculita *in natura*.

Figura 7 - Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita *in natura*.

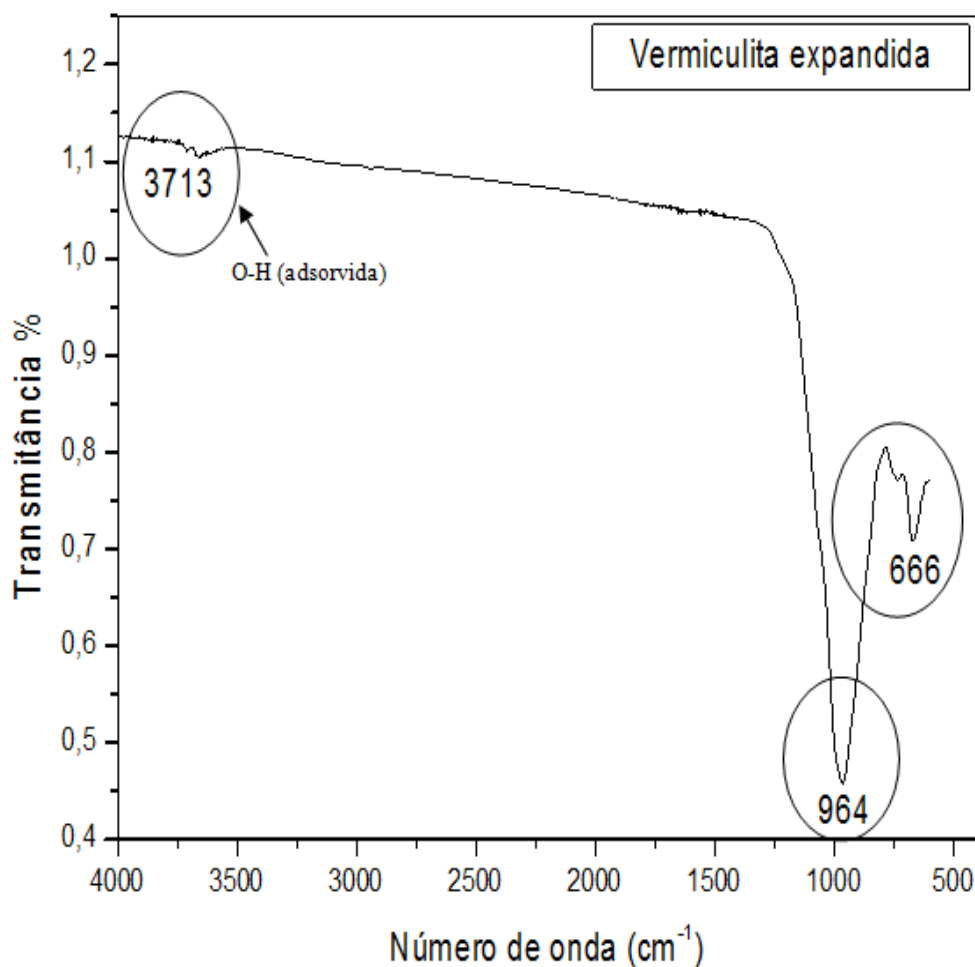


Na Figura 7, observou-se a primeira banda larga e intensa de 3364 cm⁻¹, que são as vibrações de deformação axiais de O-H livres dos grupos silanóis (SiOH) da estrutura e, também as moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio encontradas na região interlamelar. Na segunda banda de intensidade média em 1640 cm⁻¹, é a deformação angular simétrica da ligação O-H de água, confirmando a presença de água na estrutura. Na terceira banda de 946 cm⁻¹ a intensidade é forte, pelo fato do estiramento

assimétrico de Si-O-Si e Si-O-Al das lamelas tetraédricas e octaédricas. Nas demais bandas, a intensidade é fraca devido às vibrações de deformação Al-OH.

Na Figura 8 estão apresentados os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho para a argila vermiculita expandida.

Figura 8 - Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita expandida.

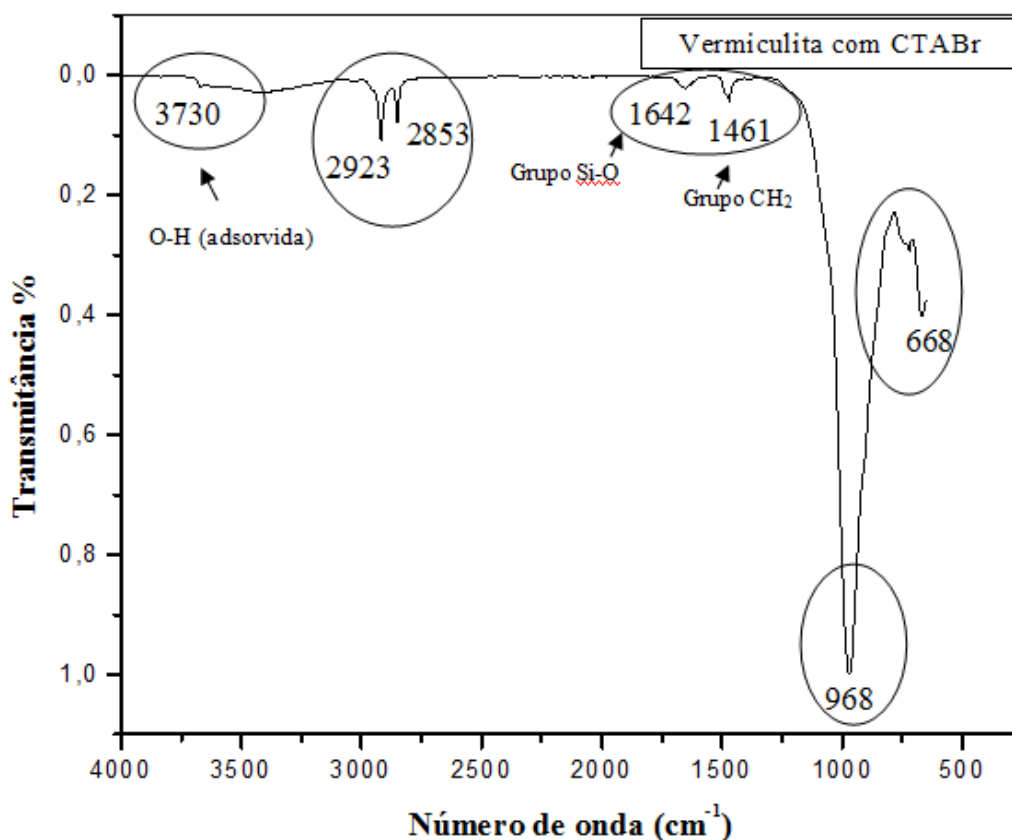


Na Figura 8, a amostra apresentou banda na região de 3713 cm⁻¹, a qual é atribuída às vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida, devido ao processo de expansão com 700 °C das duas primeiras bandas (Figura 7) que estão ausentes.

A segunda banda de 964 cm^{-1} é de intensamente forte, correspondente às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al. E a última banda de 666 cm^{-1} é de intensidade fraca em relação às vibrações de deformação de Al-O.

Na Figura 9 estão apresentados os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho para a argila modificada com sal quaternário de amônio.

Figura 9- Espectrofotometria na região do infravermelho para a argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio.



Os resultados obtidos para argila mostram que existem bandas na faixa de 3730 cm^{-1} referente à frequência de vibração dos grupos OH. A banda a 1642 cm^{-1} está provavelmente relacionada com as vibrações de grupos Si-O. (KOZAC e DONKA, 2004).

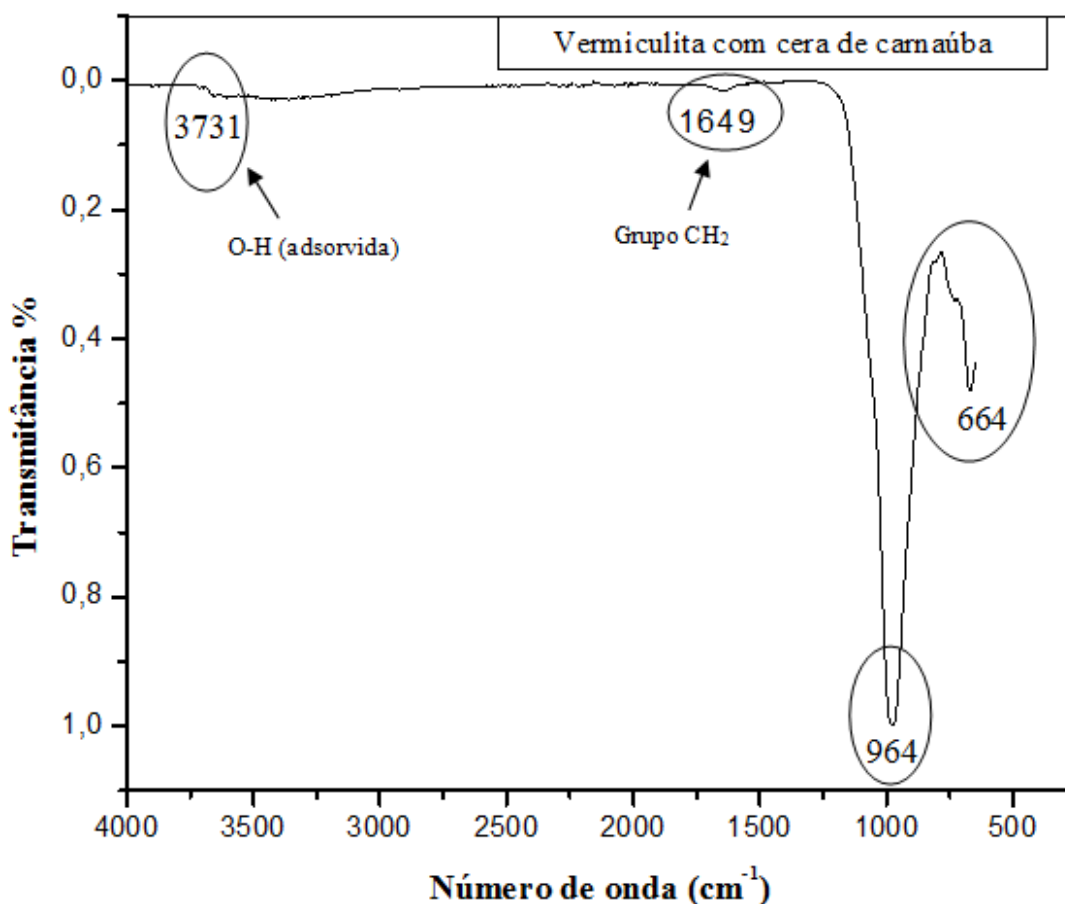
Analisando os espectros de infravermelho da argila vermiculita expandida com os das argilas tratadas com o sal quaternário de amônio, verificou-se que na argila tratada há presença de novas bandas correspondentes ao sal de amônio. Uma banda na faixa de 2923 cm^{-1} correspondente as vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH₂; uma banda na faixa

de 2853 cm^{-1} correspondente as vibrações de estiramento simétrico do grupo CH_2 e uma banda na faixa de 1461 cm^{-1} corresponde as vibrações de flexão do grupo CH_3 .

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

Na Figura 10 estão apresentados os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho para a argila modificada com cera de carnaúba líquida.

Figura 10- Espectrofotometria na região do infravermelho para a argila vermiculita modificada com cera de carnaúba líquida.

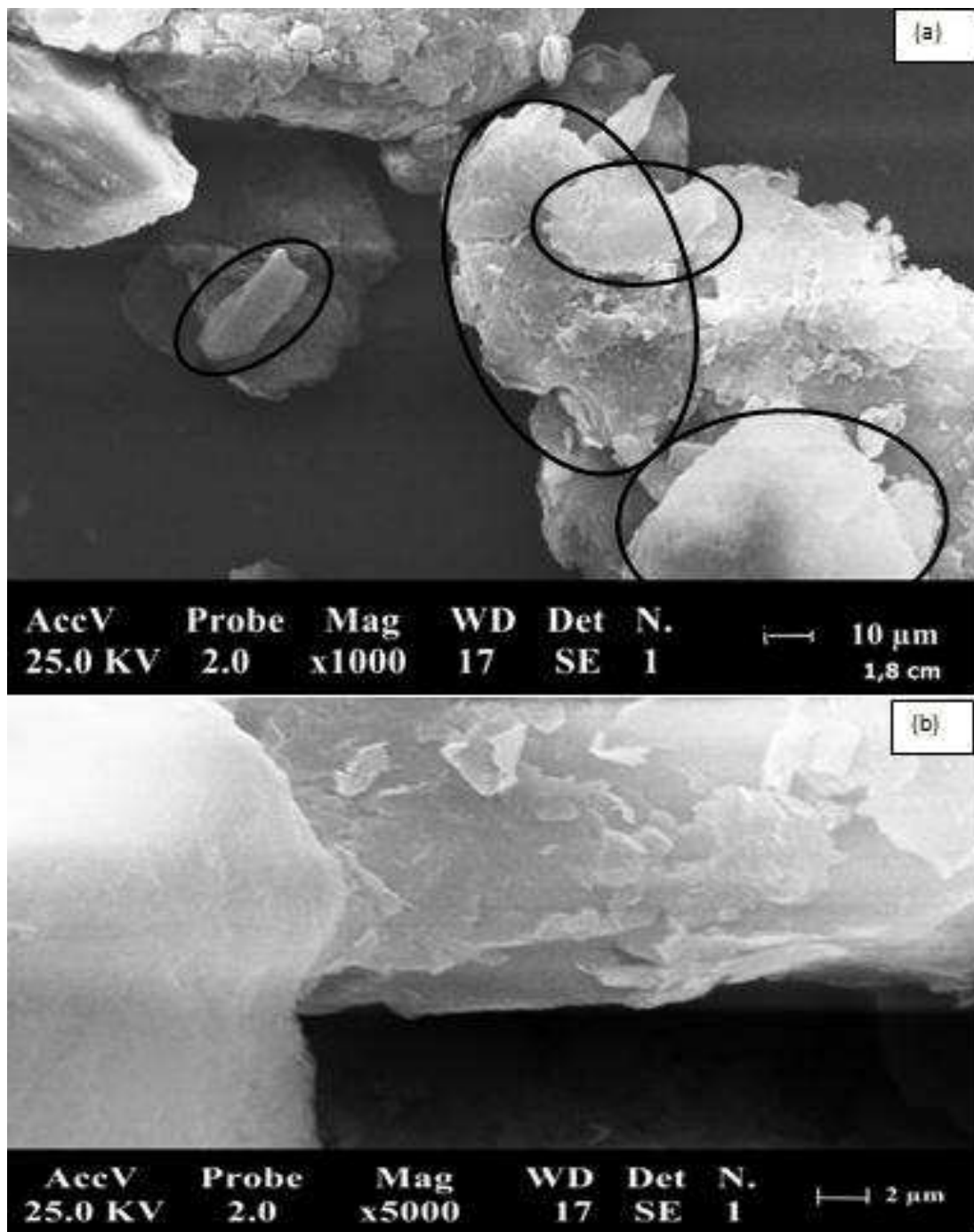


Na Figura 10, observou-se uma banda a 3731 cm^{-1} referente à frequência de vibração dos grupos O-H, uma banda em 1649 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH_2 , indicando que a cera foi incorporada (SILVESTEIN, 2006), e as outras vibrações, foram mantidas.

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 11 estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da vermiculita *in natura*.

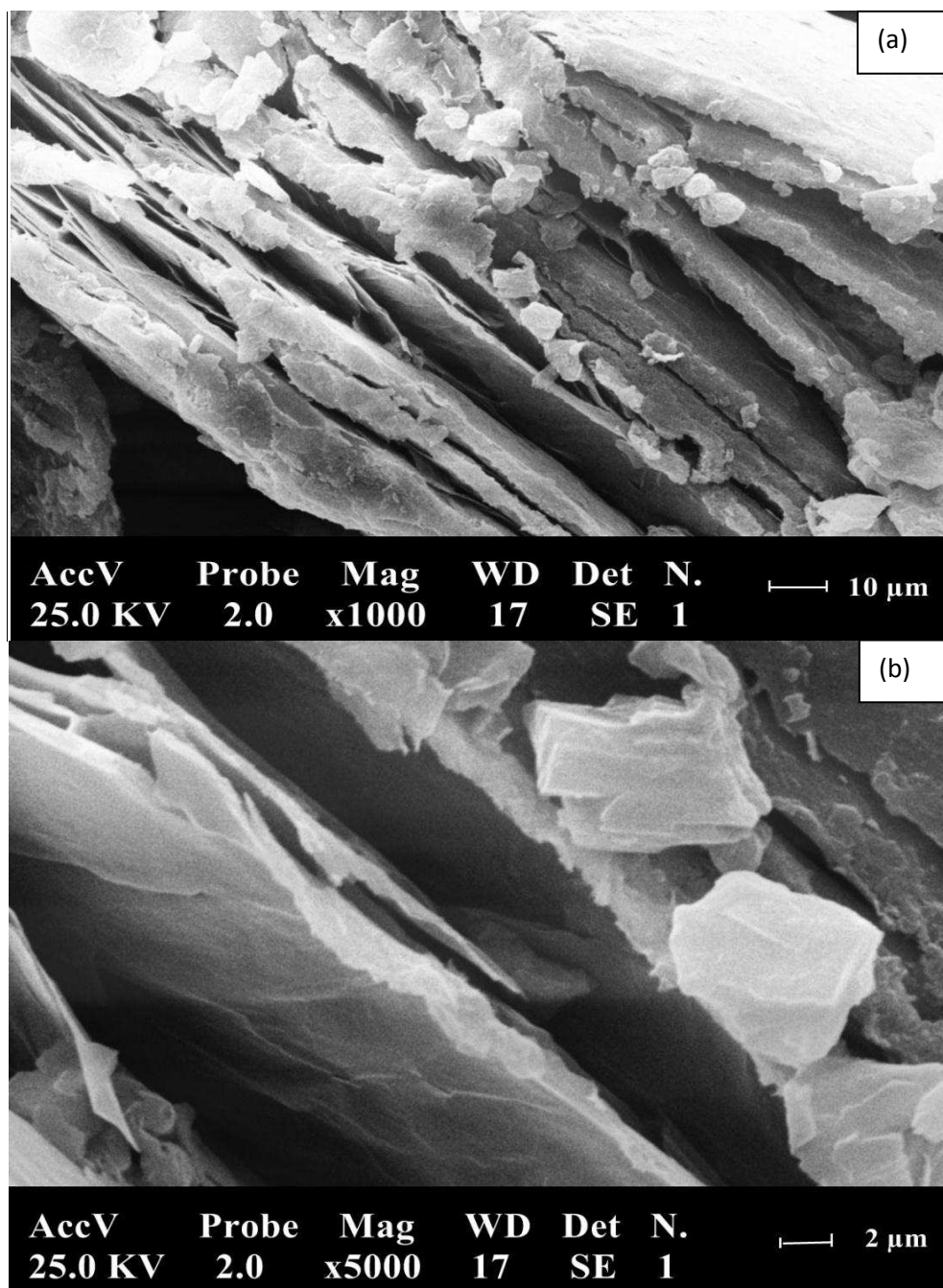
Figura 11. Micrografia da vermiculita *in natura*.



Por meio de observações diretas das micrografias da vermiculita *in natura* na Figura 11 (a) observou-se uma estrutura de formas variadas medindo entre 8,3 e 54,4 μm . Com a aproximação da imagem (Figura 11b) é possível observar uma estrutura compactada e escamosa, típica da argila vermiculita no estado natural.

Na Figura 12 estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da argila vermiculita expandida a 700 $^{\circ}\text{C}$.

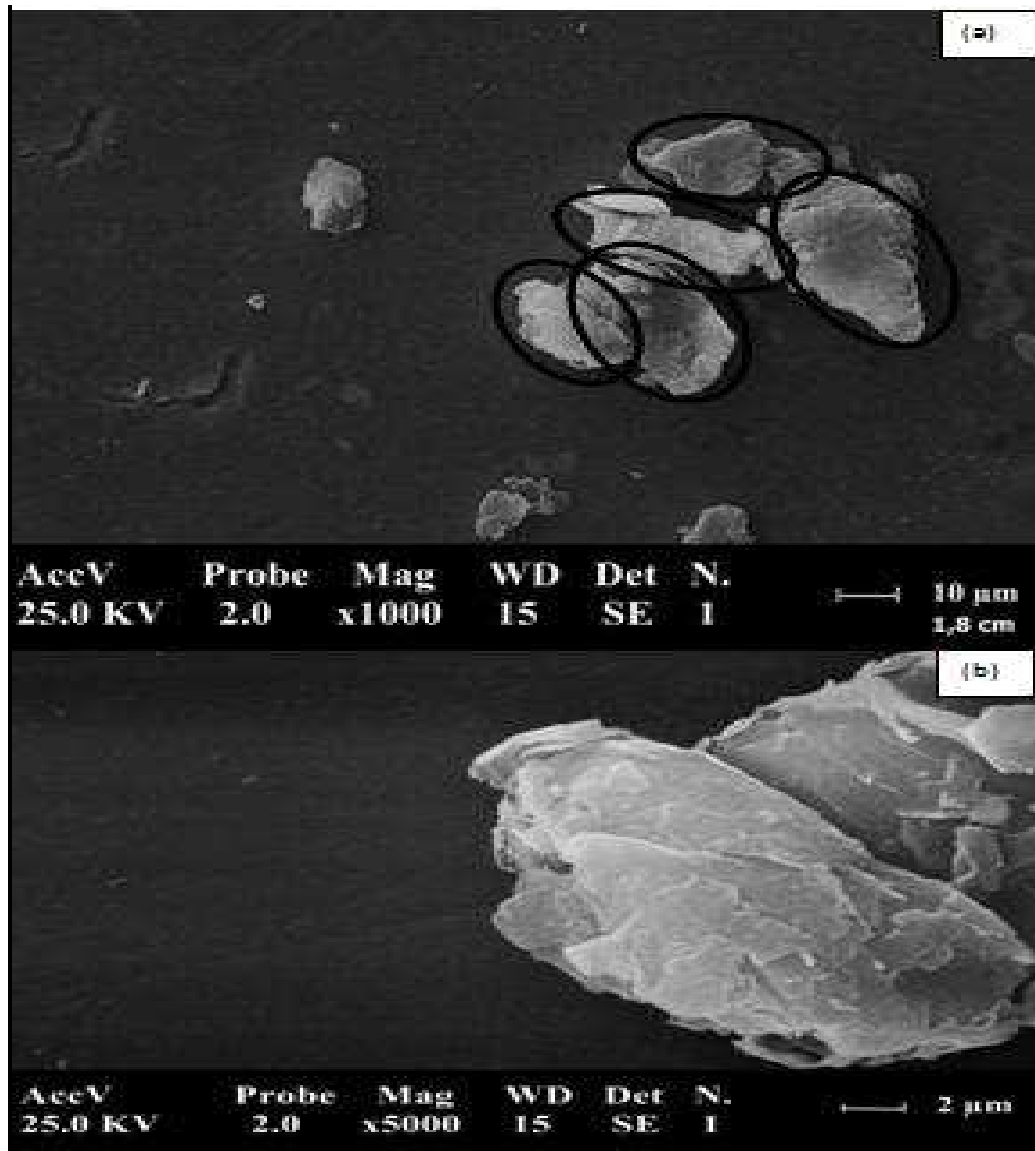
Figura 12. Micrografia da vermiculita expandida a 700 $^{\circ}\text{C}$.



Nas micrografias da vermiculita expandida na Figura 12 (a e b) observou-se uma estrutura escamosa e menos compactada, com camadas delaminadas e aumento do espaçamento interlamelar do material. A expansão em altas temperaturas ocasiona a eliminação de água adsorvida no material, logo, a distância entre as camadas interlamelares, isso possibilita que outras moléculas difundam para o seu interior e incorporem em sua estrutura, podendo ser aplicado para a adsorção de materiais contaminantes e reações catalíticas.

Na Figura 13 estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da argila vermiculita modificada com sal quaternário de amônio.

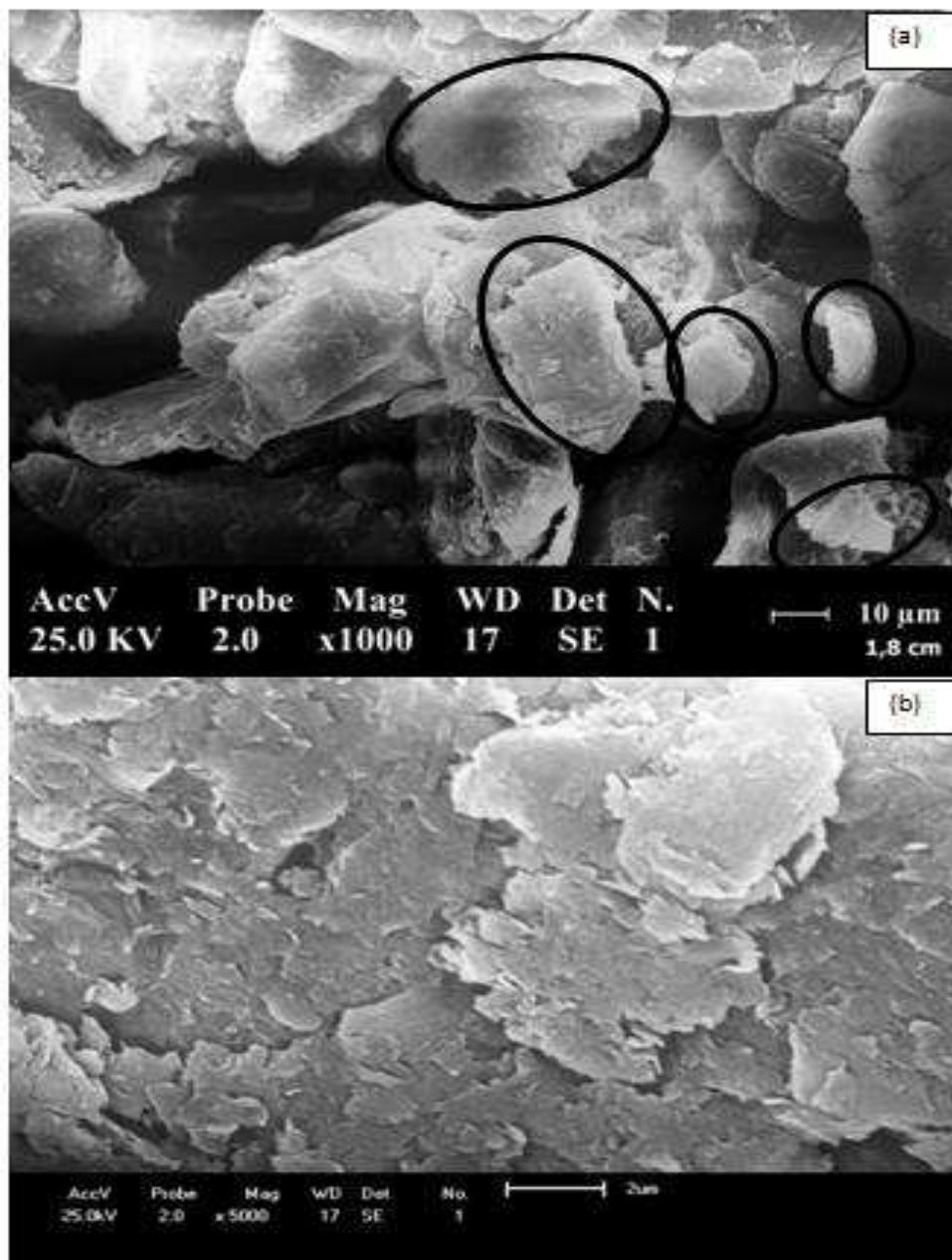
Figura 13. Micrografia da vermiculita modificada com sal quaternário de amônio.



Na Figura 13 (a) verificaram-se aglomerados mais consistentes, que foi atribuído ao efeito do sal orgânico sobre a mesma. Conseqüentemente, medindo na faixa de 5,0 a 16,67 μm . Na Figura 13 (b), com a aproximação da imagem observou-se camadas sobre os aglomerados.

Na Figura 14 estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da argila vermiculita modificada com cera de carnaúba líquida.

Figura 14. Micrografia da vermiculita modificada com cera de carnaúba líquida.



Na Figura 14 (a) observaram-se partículas com diferentes tamanhos variando entre 6,67 μm e 30,56 μm . E na Figura 14 (b) verificaram-se agregados mais sólidos, atribuídos ao efeito da cera de carnaúba superfície da amostra, gerando o preenchimento dos espaços vazios.

4.2.4. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da composição química para a vermiculita *in natura* e expandida.

Tabela 4 – Composição química das vermiculitas (porcentagem em peso).

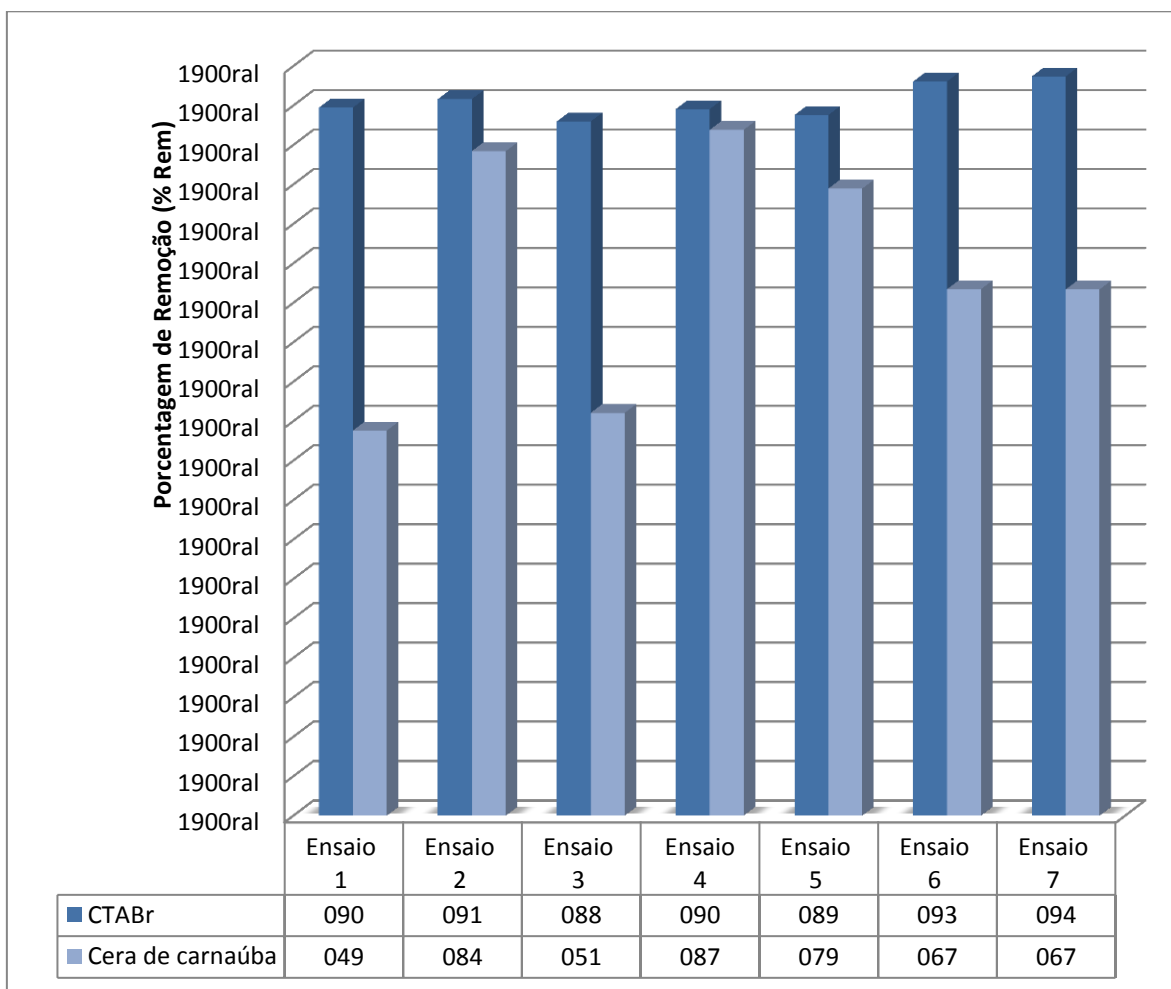
Elemento	Vermiculita <i>in natura</i>	Vermiculita expandida
Na	0,76	-
Mg	10,13	7,49
Al	4,93	8,51
Si	15,19	13,19
K	2,21	5,42
Ti	-	1,61
Fe	13,96	30,35
Outros	52,82	33,43

A partir da Tabela 4 verificou-se quantitativamente a composição dos principais elementos químicos de (Na, Mg, Al, Si, K, Ti e Fe) presentes na argila vermiculita. Observou-se a presença, tanto na vermiculita *in natura* quanto na expandida em maior quantidade, dos elementos químicos ferro e silício (faz parte da estrutura), além de a grande quantidade de ferro estar relacionada ao lugar de extração do material (mina de Boa Vista - PB). Valores altos de porcentagem de ferro impedem que a vermiculita tenha sítios ativos para reações catalíticas e adsorção, sendo necessário um tratamento prévio para eliminação do ferro. Observou-se também a presença de pouco sódio na vermiculita *in natura* e ausência na vermiculita expandida e uma quantidade de potássio e magnésio, caracterizando uma vermiculita policatiônica (cátions trocáveis de potássio e magnésio).

4.3 Análises de concentração do óleo através das emulsões óleo/água

Os resultados obtidos para a porcentagem de remoção de óleo das argilas vermiculitas modificadas estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Gráfico da porcentagem de remoção de óleo das vermiculitas modificadas com sal quaternário de amônio e com a cera de carnaúba líquida.



Legenda: Ensaio 1 = 50 ppm/1hora, Ensaio 2 = 100 ppm/1 hora, Ensaio 3 = 50 ppm/3horas, Ensaio 4 = 100 ppm/3horas, Ensaios 5,6,7 = 75 ppm/2horas.

Através do gráfico da Figura 15, observou-se que os melhores resultados de percentual de remoção (% Rem) da vermiculita modificada com sal quaternário de amônio (CTABr) na emulsão foram os ensaios 1 e 2 com 89,72% e 90,80% , respectivamente. Para a vermiculita

modificada com a cera de carnaúba líquida os ensaios 2 e 4 tiveram a melhor % Rem, com 84,21% e 86,90%, respectivamente. Kong e Li (1999) estudaram a remoção de óleo das misturas água-óleo através de membranas PVDF (polyvinylidene fluoride) hidrofóbicas, no qual os resultados experimentais foram com uma remoção de óleo de 77%. Os resultados obtidos por Simone (2009) para a remoção de óleo de emulsões óleo/água pela argila brasgel tratada com o sal quaternário de amônio foi de 98,52 % para a concentração de 100 ppm.

Tabela 5- Capacidade de remoção das argilas vermiculitas modificada com sal quaternário de amônio e cera de carnaúba.

Ensaio	Sal quaternário de amônio (q.e.q)	Cera de carnaúba (q.e.q)
1	4,88	2,65
2	16,98	15,75
3	4,78	2,77
4	16,74	16,25
5	7,84	9,00
6	8,21	7,56
7	8,27	7,55

Legenda: Ensaio 1 = 50 ppm/1hora, Ensaio 2 = 100 ppm/1 hora, Ensaio 3 = 50 ppm/3horas, Ensaio 4 = 100 ppm/3horas, Ensaio 5,6,7 = 75 ppm/2horas.

Para a capacidade de remoção (q_{eq}), os melhores resultados foram para os ensaios 2 (16,98) e 4 (16,74) respectivamente, da vermiculita organofílica e, para a vermiculita hidrofobizada os melhores foram para os mesmos ensaios com 15,75 e 16,25 respectivamente, demonstrando maior adsorção de óleo por grama de adsorvente. SIMONE (2009), observou que para a capacidade de remoção (q_{eq}) da argila brasgel organofilizada com o CTABr, o melhor resultado obtido o foi de 22,17, no ensaio 3 com a concentração de 100 ppm.

A Tabela 6 é referente à porcentagem de remoção de óleo, usada para determinar ao nível de 5% de significância, e quais fatores são significativos, na qual está apresentada a saída do Minitab 16.0 para a ANOVA.

Tabela 6- Análise de variância (ANOVA) para porcentagem de remoção para as vermiculitas modificadas

Fonte de Variação	G. L	Sal quaternário de amônio			Cera de carnaúba		
		S. Q.	Q. M. A.	p-valor	S. Q.	Q. M. A.	p-valor
Efeito Principal	2	3,9924	1,9962	0,780	1275,52	637,76	0,079
Concentração	1	1,7424	1,7424	0,669	1269,45	1269,45	0,040
Tempo	1	2,2500	2,2500	0,630	6,08	6,08	0,770
C*T	1	0,0576	0,0576	0,936	0,05	0,05	0,978
Curvatura	1	9,2270	9,2270	0,372	17,76	17,76	0,625
Erro Residual	2	14,1650	7,0825	-	108,72	54,36	-
Puro Erro	2	14,1650	7,0825	-	108,72	54,36	-
Total	6	27,4420	-	-	1402,06	-	-

Legenda: G.L = grau de liberdade, S.Q = soma quadrática, Q.M.A = quadrado médio ajustado

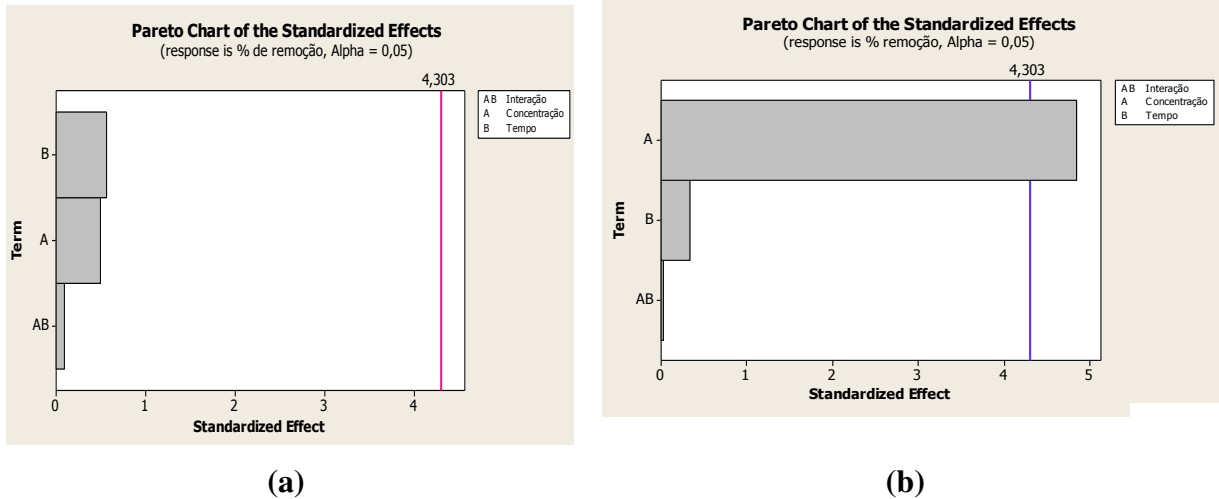
A ANOVA apresentou o p-valor igual a 0,780 para a vermiculita modificada com sal quaternário de amônio (CTABr) e 0,079 para a vermiculita modificada com a cera de carnaúba líquida, os quais são maiores que 0,05. Pode-se afirmar, então que o fator concentração para a argila vermiculita modificada com CTABr não foi significativo e para a argila vermiculita modificada com a cera influenciou na variável resposta. Diante disso, é possível afirmar que a argila vermiculita modificada com a cera se adequou expressivamente nas concentrações utilizadas neste trabalho. Para o fator tempo, das duas vermiculitas, não influenciou na variável resposta (Conversão). O p-valor (0,936) (0,978), para a interação entre os fatores também foi maior que 0,05, logo a interação entre os fatores não influenciou na conversão.

Esse tipo de gráfico, o de pareto serve para determinar qual a ordem dos problemas devem ser resolvidos devido à frequência da ocorrência. Separa os poucos problemas vitais dos muitos triviais, indicando a importância relativa por meio de barras dispostas em barras

decrecentes. Além de todos esses aspectos, indica também qual o fator é mais importante em termos de significância.

A seguir, estão apresentados na Figura 16 os gráficos de pareto das argilas vermiculitas modificadas com o sal quaternário de anônio e com a cera de carnaúba.

Figura 16. Gráficos de pareto das argilas vermiculitas modificadas



Para o gráfico da Figura 16 (a), da argila vermiculita modificada com CTABr, observou o resultado não foi significativo para os fatores concentração, tempo e a interação entre os dois, ou seja, estes fatores não foi influenciável na variável resposta. Para o gráfico da Figura 16 (b), os resultados não foram significativos para os fatores tempo e a interação, mas para o fator concentração foi significativo, ou seja, apenas as concentrações das remoções influenciam no resultado final, em que se adequou à argila vermiculita modificada com a cera de carnaúba.



Capítulo V
Conclusão

5. CONCLUSÃO

O processo de expansão da argila vermiculita *in natura* foi favorecido a temperatura de 700 °C.

A estrutura dos materiais foi modificada, onde teve um aumento do espaçamento basal devido à incorporação tanto do sal quaternário de amônio quanto da cera de carnaúba líquida na região interlamelar.

A inserção de moléculas orgânicas em argilas as torna modificadas, e proporciona diversas possibilidades de aplicações das mesmas.

Neste trabalho verificou-se que houve viabilidade na aplicação das argilas vermiculitas modificadas por apresentar potencial de adsorção para as emulsões com diferentes concentrações e tempos de agitação do banho finito. Os fatores tempo e a interação (concentração e tempo) não foram significativos ao nível de 5% de significância. O fator concentração foi significativo para a vermiculita modificada com cera de carnaúba líquida.

No entanto, este material apresentou menor percentual de remoção de óleo em relação à cera de carnaúba líquida, fato que pode estar associado ao tempo de tratamento, ao tamanho da cadeia da orgânica ou ao fato de como a mesma pode ter sido arranjado entre as lamelas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a atual pesquisa, são sugeridos os seguintes estudos em relação a argila vermiculita:

- ✓ Avaliar o uso de diferentes óleos na preparação de emulsões oleosas, como o diesel, por exemplo.
- ✓ Realizar o estudo do inchamento de Foster para a vermiculita modificada;
- ✓ Avaliar a incorporação do agente hidrofobizante em vários tempos;
- ✓ Utilizar outro tipo de argila como adsorvente para estudo comparativo com a argila vermiculita;
- ✓ Viabilizar o uso da argila vermiculita como catalisador na reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

Capítulo VI
Referências



REFERÊNCIAS

ABREU, S. F. *Recursos Minerais do Brasil*. Editora 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*, Journal Hazardous Materials, 2009.

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

ALTHER, D. L. *Argila organofílica tecnologia de filtração para a remoção do óleo Fluido*. Parte September Journal, vol.12, p. 96, 1999.

ALTHER, G.R., *Organically modified clay removes oil from water*. Waste Management, vol. 15, p. 623, 1995.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. *Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A Review* Advances Colloid Interface Science., vol. 140, p.114, 2008.

BRASIL. Resolução CONAMA nº357, de 17 de Março de 2005. Diário Oficial da União, 2005.

BRASIL MINÉRIOS. Informações obtidas na internet no endereço eletrônico: (<http://www.brasilminerios.com.br>), 2014.

BORBA, L. L. S.; OLIVEIRA, M. F. D.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. *Preparação de adsorventes à base de materiais naturais hidrofobizados com cera de carnaúba*. Perspectiva, Erechim vol. 37, n.139, p. 37, setembro/2013.

BORBA, L. L. S. *Caracterização de adsorventes para aplicação no tratamento de efluentes*. 16º Encontro Brasileiro de Catálise, São José dos Campos, 2011.

BOTELHO, T. K. *Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ - UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2206.

BOUMBIMBA, R. M.; WANG, K.; BAHLOULI, N.; AHZI, S.; REMOND, Y.; ADDIEGO, F. *Experimental investigation and micromechanical modeling of high strain rate compressive yield stress of a melt mixing polypropylene organoclaynanocomposites*. Mechanics of Materials, vol. 52, p.58, 2012.

CARRADO, K. A. *Clay structure, surface acidity and catalysis*. In: AUERBACH, S. M. *et al.* Handbook layered materials. New York: Editora Marcel Dekker, p. 1, 2004.

CAVALCANTI, E.E. (2004). Sumário Mineral, DNPM.

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

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 10 outubro 2014.

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, vol. 169, p. 147, 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, PPGEQ - UFRN, Natal, RN, Brasil, 2002.

CZAPSKI, S. *Escassez de água é um dos maiores problemas do século*. Jornal Valor Econômico - CAD B – EMPRESAS, p. 4, 2004.

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

DIAZ, F. R. V. “*Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas*”, Tese apresentada a Escola Politécnica de São Paulo, 1994.

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

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, p. 547, Recife, 2002.

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.

GRUNER, J. W., *Structure of vermiculite and their collapse by dehydration*, American Mineralogy, vol. 19, p. 557, 1934.

HAITAIO, 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, 2004.

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

HORA, P. H. A.; TAVARES, M. R. S.; JÚNIOR, U. G. S. *Tratamento de águas residuárias através de argila modificada*. In: IV Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação Tecnológica, Belém. Anais do IV CONNEPI, 2009.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. *The intercalation of h-carotene into the organophilic interlayer space of alkyldimethylammonium montmorillonites*. Applied Clay Science, vol.22, p.137, 2002.

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

KOZAK, M.; DOMKA, L. *Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite*. Journal Physics and Chemistry of Solids, vol. 65, p. 441, 2004.

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

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. *Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas*. Cerâmica, vol. 54, p. 303, 2008.

LIN, I. *Perlite & Vermiculite: Crudely speaking, the potential is good*. Industrial Minerals, vol. 368, p. 55, 1998.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. *Reuso de água*. NISAM – USP, Barueri, SP, Minerals – A Global Geology, Industrial Minerals Information Ltda., Metal Bulletin PLC, London, p. 128, 2003.

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 P & D em Petróleo e Gás, Campinas – SP, 2007.

MARTINS, J.; *Vermiculita é transformada em mineral hidrofóbico*, por Mara Figueira, Ciência Hoje, Jornal do Brasil, Rio de Janeiro - RJ, 09/08/00.

MARTINS, J., *Utilização de minerais não metálicos na proteção do meio ambiente*, 1º Seminário sobre Meio Ambiente, Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP), Uberlândia – MG, 1992b.

MELO, M.A.F.; MELO, D.M.A.; PINTO, C.H.C.; *Carnauba wax used as an hydrophobic agent for expanded vermiculite*. Brazilian. Journal Chemical Engineering, vol.15, n. 01, p. 99,1998.

MERINSKA D.; MALAC Z.; POSPISIL M.; WEISS Z.; CHMIELOVA M.; CAPKOVA P. Journal Simonik, Composite Interface, 9, 529, 2002.

NEMEROW, N. L. *Liquid Waste of Industry: Theories, Practices and Treatment*. Addison Wesley Publishing Company, 1971.

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

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, 1999.

OZACAR, M. SENGIL, I. A. *Journal Environ Management*, n. 80, p. 372, 2006.

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

PINTO, C. H. C., *Vermiculita Hidrofobizada como agente adsorvente de óleo em águas*, Dissertação de Mestrado, PPGEQ - UFRN, Natal, RN, Brasil, 1994.

POTTER, M. J. *Vermiculite*. U. S. Geological Survey, Minerals Yearbook. p. 82.1, 2001.

RECK, R. A.; “*Quaternary ammonium compounds- em Kirk Othmer’s*” Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 19, p.521, 3^a Ed.,1993.

REED, M., JOHANSEN, O., BRANDVIK, P. J., LEWIS, A., FLOCCO, R., MACKAY, D. P., RENTKI, R. *Oil Spile Modeling Towards the Close 20 Century*: Overview of the State of the Art, Spile Science & Technology Bulletin, vol. 5, n 1, p 3-16, 1999.

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

RODRIGUES, S. C. G. *Preparação e caracterização de argilas organofílicas em escala de laboratório, visando seu uso em sistema de separação emulsão óleo/água*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ - UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2009.

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

SANCHEZ, A.G.; AYUSO, E. A.; BLAS, O.J.; *Sorption of Heavy Metals from Industrial Waste Water by Low-Cost Mineral Silicates*. Clay Miner, vol .34, p. 469, 1999.

SÃO PAULO, Decreto Estadual 8468 de 8 de setembro de 1976, aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente.

SAUTCHUK, C. A.; FARINA, H.; HESPANHOL, I.; OLIVEIRA, L. H.; COSTI, L. O.; ILHA, M. S. O.; GONÇALVES, O. M.; MAY, S.; BONI, S. S. N.; SCHMIDT, W., *Conservação e reuso de água em edificações*. São Paulo, p. 8, 2005.

SIEBDRATH, N.; ZISKIND, G.; GITIS, V.; *Cleaning secondary effluents with organoclays and activated carbon*. Journal. of Chem. Technol. and Biotecnol, vol. 87, 2011.

SILVA, A. C. M., *Recuperação de óleos isolantes por adsorção*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal – RN, 2000.

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, vol. 3.3, p. 01, 2008.

SILVA Jr, U. G.; MELO, M. A. F.; SILVA, A. F.; FARIAS, R. F.; *Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite*. J. Colloid Interface Science, vol. 260, 2003.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SRIJAROONRAT, P.; JULIEN, E.; AURELLE, Y. *Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing*. Journal. Membr. Science., vol. 159, p.11, 1999.

SOUZA SANTOS, P. *Tecnologia de Argilas*, vol. 3, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1992.

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

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. *Rochas e Minerais Industriais*. Ouro Preto: CETEM. 2005.

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

WALKER, G. F., *Vermiculite minerals. M em X-Ray identification and crystal structure of clays mineralz*, por G. Brown, Mineralogical Society, p. 297, 2ª Ed.,1961.