

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

LUANA ARAÚJO DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM/ARGILA VERDE  
DURA ORGANOFÍLICA) PARA REMOÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA**

CAMPINA GRANDE - PB

2016

LUANA ARAÚJO DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM/ARGILA VERDE  
DURA ORGANOFÍLICA) PARA REMOÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

CAMPINA GRANDE - PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

O48d      Oliveira, Luana Araújo de.  
Desenvolvimento de membranas híbridas (PEUAPM/argila verde dura organofílica) para remoção de emulsão óleo/água / Luana Araújo de Oliveira. – Campina Grande, 2016.  
85 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.  
"Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".  
Referências.

1. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM). 2. Argila Verde Dura. 3. Organofiliação. 4. Membranas Híbridas. 5. Emulsão Óleo/Água. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

CDU 678.742.2(043)

LUANA ARAÚJO DE OLIVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM/ARGILA VERDE  
DURA ORGANOFÍLICA) PARA REMOÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

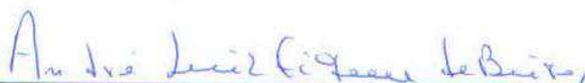
DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: 27 / 09 / 2016

EXAMINADORES:



---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/UFCG)  
Orientadora



---

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito (UAEQ/UFCG)  
Examinador Interno



---

Dr. Romulo Charles Nascimento Leite (Pesquisador/UFCG)  
Examinador Externo



---

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi (DEQ/UFPB)  
Examinador Externo

Campina Grande - PB

Setembro/2016

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sempre guiar meus passos, me iluminar, me proteger e nunca ter me faltado.

Agradeço aos meus pais, Felipe e Célia, pelo incentivo, apoio incondicional, toda dedicação e amor ao longo da minha vida. São meu tudo.

A Felipe, por toda paciência, apoio e torcida em todos os momentos.

Aos familiares e amigos que acreditam no meu potencial.

A orientadora Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela confiança, incentivo, acolhimento e ensinamentos nas as etapas do trabalho.

As amigas Joseane, Elaine, Rochelia e Fabiana, pelo auxílio nos experimentos, por estarem sempre dispostas a ajudar e pelos momentos compartilhados. Muito obrigada.

A toda a equipe do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pelo constante aprendizado nas conversas diárias, em especial aos amigos Erivaldo, Janaína, Tellys e Antonielly.

Ao Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas (LPCM), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, em especial, a pessoa de Romulo Charles e professora Laura Hecker de Carvalho.

Aos professores Dr. André Luiz Fiquene de Brito, Dr. Genaro Zenaide Clericuzi e Pesquisador Dr. Romulo Charles Nascimento Leite, pelas atribuições dadas a este trabalho.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFCG, pela colaboração em minha formação e a todos os funcionários do programa pela cooperação.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

A PETROBRAS pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de produzir membranas poliméricas (polietileno de ultra alto peso molecular – PEUAPM) e membranas híbridas (PEUAPM/argila verde dura organofílica) e avaliar, em escala de laboratório, o comportamento e o desempenho destas na remoção de emulsão óleo/água, utilizando uma coluna de separação por membranas. Os ensaios foram realizados nas condições de concentração inicial do óleo  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , temperatura igual a  $25^\circ\text{C}$ , pressão atmosférica. As membranas poliméricas foram produzidas utilizando o método incipiente de pós, de acordo com o planejamento experimental que teve como variáveis de entrada a percentagem de massa de argila verde dura organofílica e o tempo de sinterização no forno elétrico, e como resposta a remoção de emulsão óleo/água. A argila verde dura foi organofilizada com o sal quaternário de amônio Genamim. As argilas verde dura: natural e organofílica foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED), Adsorção física de  $\text{N}_2$ , Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Capacidade de adsorção e de Inchamento de Foster, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG). O polímero PEUAPM foi caracterizado pelas técnicas DRX e TG. As membranas produzidas (poliméricas e híbridas) foram caracterizadas pelas técnicas de DRX e Microscopia ótica (MO). Os resultados da análise de DRX mostraram que a argila verde dura natural apresenta reflexões características do grupo da esmectita. Após a organofilização, foi observado pelo difratograma que houve o deslocamento de picos e um aumento expressivo do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) confirmando a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin<sup>®</sup>) nas camadas interlamelares da argila verde dura. Os resultados obtidos por FRX-ED, adsorção física de nitrogênio e capacidade de troca catiônica demonstraram que a argila verde dura é tipicamente uma argila esmectítica. As membranas poliméricas e híbridas foram caracterizadas por DRX, em que apresentou os picos característicos de polietileno, e por MO, onde apresentou a distribuição dos grãos. A partir dos testes de separação da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção da argila verde dura organofílica ao polímero PEUAPM não melhorou o processo de separação da emulsão óleo/água. Dentre as membranas estudadas, polimérica e híbrida, os desempenhos foram semelhantes na separação da emulsão.

Palavras-chave: Argila verde dura. Organofilização. PEUAPM. Membranas híbridas. Emulsão óleo/água.

## ABSTRACT

This work aimed to produce polymeric membranes and hybrid membranes (hard green organoclay/UHMWPE) and evaluate, on a laboratory scale, the behavior and performance of the membranes produced in removing oil / water emulsion using a separation column by membranes. Assays were performed in conditions of initial concentration of oil  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , temperature of  $25^\circ\text{C}$  atmospheric pressure. Polymeric membranes were produced using the incipient method of powders, according to the experimental design that had as input variables the percentage by mass of hard green organoclay and sintering time in the electric furnace, and in response to removing oil emulsion/water. The hard green clay was chemically with the quaternary ammonium salt Genamim. The hard green clays, natural and organoclay were characterized by diffraction techniques of X-ray (XRD) Spectroscopy blooming X-ray energy dispersive (FRX-ED), physical adsorption of  $\text{N}_2$ , Cation Exchange Capacity (CEC) adsorption capacity and Foster's swelling, Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetric (TG). The UHMWPE polymer was characterized by XRD and TG techniques. The produced membranes (polymeric and hybrid) were characterized by XRD techniques and optical microscopy (OM). The results of XRD analysis showed that the natural green hard clay has characteristics of reflections of the smectite group. After organophilization, it was observed by the XRD pattern which there was displacement peaks and a significant increase in basal spacing ( $d_{001}$ ) confirming the effective merging of the quaternary ammonium cation (Genamin<sup>®</sup>) interlayer in layers of hard green clay. The results obtained by ED-XRF, nitrogen adsorption and cation exchange capacity showed that hard green clay is typically a smectite clay. Polymeric and hybrid membranes were characterized by XRD, which showed the characteristic peaks of polyethylene, and MO, where he presented the distribution of the grain. From the tests separation of oil/water emulsion, it can be concluded that the insertion of hard green clay organophilic the UHMWPE polymer did not improve the process of separating oil/water emulsion. Among those studied, polymeric and hybrid membranes, the performances were similar in the separation of the emulsion.

Key words: Hard green clay. Organophilization. UHMWPE. Hybrid membranes. Oil/water emulsion.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DIAGRAMA ILUSTRATIVO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE ARGILA ESMECTITA .....	22
FIGURA 2 - ESTRUTURA DAS ARGILAS ESMECTÍICAS (2:1).....	22
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO.....	24
FIGURA 4 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS ETAPAS DO TRABALHO.....	29
FIGURA 5 - ARGILA VERDE DURA NATURAL .....	30
FIGURA 6 - POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM). .....	31
FIGURA 7 - DIAGRAMA DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DA ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA.....	32
FIGURA 8 - COMPORTAMENTO DA ARGILA VERDE DURA NO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO.....	33
FIGURA 9 - OS QUATRO TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO USUALMENTE ENCONTRADAS PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO .....	36
FIGURA 10 - AS QUATRO FORMAS DE HISTERESES DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO USUALMENTE ENCONTRAS PELA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO .....	36
FIGURA 11 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ARGILA VERDE DURA .....	40
FIGURA 12 - INCHAMENTO DE FOSTER PARA A ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA .....	41
FIGURA 13 - MOLDE UTILIZADO PARA A FABRICAÇÃO DAS MEMBRANAS .....	43
FIGURA 14 - MEMBRANA TUBULAR ACOPLADA AO MOLDE DE AÇO INOXIDÁVEL .....	44
FIGURA 15 - DIMENSÕES DA MEMBRANA TUBULAR HÍBRIDA .....	45
FIGURA 16 - MEMBRANAS TUBULARES PEUAPM/ARGILA VERDE DURA .....	45
FIGURA 17 - AGITADOR MECÂNICO UTILIZADO PARA PRODUZIR O EFLUENTE SINTÉTICO .....	46
FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FILTRAÇÃO EM ESCOAMENTO TANGENCIAL.....	47
FIGURA 19 - Representação esquemática do sistema de fluxo contínuo.....	48
FIGURA 20 - SISTEMA CONTÍNUO PARA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS .....	49
FIGURA 21- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS ARGILAS VERDE DURA: NATURAL E ORGANOFÍLICA .....	50
FIGURA 22 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> DA ARGILA VERDE DURA NATURAL .....	53
FIGURA 23 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS ARGILAS VERDE DURA: NATURAL E ORGANOFÍLICA.....	55
FIGURA 24 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ARGILA VERDE DURA NATURAL.....	56
FIGURA 25 - CAPACIDADES DE ADSORÇÃO DAS ARGILAS VERDE DURA: NATURAL E ORGANOFÍLICA .....	57

FIGURA 26 - INCHAMENTO DE FOSTER DA ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA .....	58
FIGURA 27 - IMAGENS DA ARGILA VERDE DURA NATURAL, PARA UM AUMENTO DE 500X (A) E 2000X (B) .....	59
FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA DO POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM) .....	60
FIGURA 29 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM).....	61
FIGURA 30 - DIFRATOGRAMAS DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA).....	62
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS (PEUAPM) PARA OS DIFERENTES TEMPOS DE SINTERIZAÇÃO 60 MIN, 90 MIN E 120 MIN .....	63
FIGURA 32 - IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ÓTICA NO CENTRO DAS MEMBRANAS .....	64
FIGURA 33 - IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ÓTICA DA BORDA DAS MEMBRANAS .....	65
FIGURA 34 - FLUXO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA) E MEMBRANAS POLIMÉRICAS .....	66
FIGURA 35 - FLUXO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA) E MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	67
FIGURA 36 - DIAGRAMA DE PARETO PARA AS VARIÁVEIS DE ENTRADA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	71

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CONSIDERAÇÕES ADOTADAS PARA O TESTE DE INCHAMENTO DE FOSTER .....	41
TABELA 2 - MATRIZ DOS EXPERIMENTOS DA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS .....	42
TABELA 3 - ANÁLISE QUÍMICA DA ARGILA VERDE DURA NATURAL E ORGANOFÍLICA .....	51
TABELA 4 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DA ARGILA VERDE DURA NATURAL .	52
TABELA 5 - CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS DA ARGILA VERDE DURA NATURAL.....	54
TABELA 6 - RESULTADOS DAS REMOÇÕES ÓLEO/ÁGUA PARA AS MEMBRANAS POLIMÉRICAS (PEUAPM) .....	68
TABELA 7 - RESULTADOS DAS REMOÇÕES ÓLEO/ÁGUA PARA AS MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA) .....	69
TABELA 8 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A RESPOSTA DE PERCENTAGEM DE REMOÇÃO .....	70

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

% - Percentagem

%Rem - Percentagem de remoção

Å - Angstrom

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Ad - Eficiência da adsorção

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Óxido de alumínio

ANOVA - Análise de Variância

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATD - Análise Térmica Diferencial

BET - Brunauer, Emmett, Teller

BSW - Basic Sediments and Water

C – Concentração final

C<sub>0</sub> – Concentração inicial

CaO - Óxido de cálcio

CERTBIO - Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste

CETENE - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTC - Capacidade de Troca de Cátions

d<sub>001</sub> - Distância basal entre os planos

d<sub>p</sub> - Diâmetro de poro

DRX - Difração de raios X

EPUSP - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

f - Fator de correção

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Óxido de ferro

FRX-ED - Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)

FTIR - Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier

Genamin<sup>®</sup> - Sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônio

IMA - International Mineralogical Association

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

LABNOV - Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais

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

LPCM - Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas

m - Massa

Mbbl/d - mil barris por dia

meq- Miliequivalente

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mg/L - Miligramas por litro

MgO - Óxido de magnésio

min - Minuto

MO – Microscopia Ótica

N - Normalidade

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Carbonato de sódio

Na<sub>2</sub>O - Óxido de sódio

°C - Grau Celsius

P - Peso do material

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PEUAPM - Polietileno de ultra alto peso molecular

POAs - Processos oxidativos avançados

ppm - Partes por milhão

PSM - Processos de separação por membranas

rpm - Rotação por minuto

SiO<sub>2</sub> - Óxido de silício

TG – Análise Termogravimétrica

TiO<sub>2</sub> - Óxido de titânio

UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UAEQ - Unidade Acadêmica de Engenharia Química

UFMG - Universidade Federal de Campina Grande

V- Volume

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1	JUSTIFICATIVA .....	17
1.2	OBJETIVO GERAL .....	17
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	19
2.1	ÁGUA DE PRODUÇÃO.....	19
2.2	ARGILAS .....	20
2.3	ARGILAS ESMECTITAS .....	21
2.4	ORGANOFILIZAÇÃO DAS ARGILAS .....	23
2.5	ADSORÇÃO .....	24
2.6	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	25
2.7	POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM).....	26
2.8	IMPORTÂNCIA DA UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E MEMBRANAS PARA REMOÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA.....	27
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	29
3.1	METODOLOGIA.....	31
3.1.1	Preparação da argila organofílica .....	31
3.1.2	Caracterização da argila.....	33
3.1.3	Caracterização do polietileno de ultra alto peso molecular .....	41
3.1.4	Planejamento experimental.....	41
3.1.5	Preparação das membranas poliméricas e híbridas .....	43
3.1.6	Caracterização das membranas híbridas PEUAPM/argila verde dura organofílica 45	
3.1.7	Preparação das emulsões óleo/água.....	46
3.1.9	Determinação das concentrações de óleo .....	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	50
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VERDE DURA .....	50
4.1.1	Difração de raios X (DRX).....	50
4.1.2	Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED) ...	51
4.1.3	Adsorção física de N <sub>2</sub> .....	52
4.1.4	Capacidade de Troca de Cátions (CTC).....	54

4.1.5	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	54
4.1.6	Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (TG).....	56
4.1.7	Capacidade de adsorção.....	57
4.1.8	Inchamento de Foster.....	58
4.1.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	59
4.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM) .....</b>	<b>59</b>
4.2.1	Difração de raios X (DRX).....	60
4.2.2	Análise Termogravimétrica (TG) do PEUAPM.....	60
4.3	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA) .....</b>	<b>61</b>
4.3.1	Difração de raios X (DRX) das membranas híbridas .....	61
4.3.2	Microscopia Ótica (MO) das membranas híbridas.....	64
4.4	<b>AVALIAÇÃO DO FLUXO EM SISTEMA CONTÍNUO .....</b>	<b>65</b>
4.5	<b>AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DAS MEMBRANAS TUBULARES (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA) E MEMBRANAS POLIMÉRICAS .....</b>	<b>68</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES .....</b>	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação com o meio ambiente, o tratamento de efluentes vem cada vez mais sendo estudado e otimizado a fim de encontrar melhorias em seu processo para que o impacto ambiental seja reduzido. Com isso, as indústrias de refino de petróleo têm buscado tecnologias para o processo de separação óleo/água, tendo em vista que a água é uma fonte da vida, que compõe cerca de 70% do planeta, e o cuidado na sua contaminação tem que ser considerado importante (ELANCHEZHIAN *et al.*, 2014).

Em um processo da indústria petrolífera a água se faz presente desde a extração do petróleo, o que se denomina de água produzida, que é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com o petróleo e o gás durante as atividades de produção desses fluidos. Essa água, que é um subproduto da produção de petróleo e gás, possui complexidade na sua composição e requer cuidado no aspecto ambiental (AMINI *et al.*, 2012). Na perfuração de um poço encontram-se as camadas dos fluidos: água (mais pesada), petróleo (acima da água) e do gás (mais leve), onde o destino da água de produção é geralmente o descarte, a injeção e o reúso.

No tratamento dessa água um dos objetivos é a remoção de óleo, que uma das formas que ele está presente na água é na forma emulsionada, que devido ao elevado grau de dificuldade encontrado para a sua remoção, tem-se que utilizar um tratamento eficiente para separá-lo da água. Emulsões são misturas homogêneas que consistem em uma fase dispersa, finamente dividida e uniformemente distribuída em uma fase contínua. No caso da emulsão do tipo óleo em água (O/A), gotículas de óleo finamente divididas estão uniformemente dispersas em água (MOTTA *et al.*, 2013).

Sendo a indústria química uma indústria de transformação, o estudo envolvendo as técnicas para separar, concentrar e purificar as espécies químicas vem cada vez mais sendo intensificado para a melhoria dos processos. Por isso, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos denominados processos de separação por membranas (PSM), que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva, são eles: microfiltração, ultrafiltração, diafiltração, nanofiltração e osmose inversa (HABERT *et al.*, 2006).

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, que é bastante utilizado em tratamento de água, águas residuárias, efluentes, entre outros, que é empregado para reduzir os níveis de compostos nocivos ao ambiente produzidos pelas indústrias. Para realizar essa

separação do óleo contido na água, a escolha do adsorvente é de estudo relevante. Para que um adsorvente seja comercialmente importante, ele deve reunir algumas características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (GOMIDE, 1988). Alguns dos adsorventes de uso industrial são: carvão ativado, sílica-gel, alumina ativada, peneiras moleculares, zeólitas, argilas ativadas, entre outros (CURBELO, 2002).

As argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. É um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria e são constituídas essencialmente por partículas cristalinas de minerais conhecidos como argilominerais. As argilas se comportam como um dos adsorventes de uso industrial, e em particular, a bentonita – que é uma argila de granulação muito fina composta por minerais do grupo da montmorilonita (ou da esmectita), com boa capacidade em termos de área superficial e de sítios ativos – também se encaixa nessa aplicação (SANTOS, 1989).

Embora as argilas tenham muitas aplicações, muitas delas só são possíveis após a modificação superficial das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações. Uma das modificações é a organofilização da argila, que consiste em introduzir moléculas de surfactante catiônico no espaço interlamelar da argila hidrofílica, tornando assim a argila organofílica. Essa intercalação de moléculas por meio de permuta iônica é responsável pela melhoria das propriedades da argila e como consequência, um aumento no espaçamento basal e exposição de novos sítios de adsorção da argila (PARK *et al.*, 2011).

As membranas podem ser descritas como uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT *et al.*, 2006). Algumas características das membranas são importantes para se verificar se estas são convenientes para uma determinada aplicação de separação, são elas: porosidade (é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana - quanto maior a porosidade, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana), espessura (isotrópicas ou anisotrópicas), diâmetros de poros (forma, tamanho e distribuição dos poros são parâmetros fundamentais na avaliação e caracterização das membranas porosas), permeabilidade (permite quantificar o material que atravessa a membrana) (HABERT *et al.*, 2006; LEAL, 2007).

No caso das emulsões água/óleo o mecanismo da separação é por exclusão por tamanho das gotículas de óleo emulsionado, desta forma a aplicabilidade da membrana é função do seu diâmetro médio de poros (MAIA, 2006; HABERT *et al.*, 2006).

O desenvolvimento de membranas híbridas (material inorgânico/material orgânico) incorporada de carga inorgânica nanoestrutura pode melhorar significativamente as propriedades térmicas e mecânicas, como também proporcionar novas funcionalidades aos materiais poliméricos, que dependem, sobretudo da natureza química, estrutura, tamanho, forma e cristalinidade da nanocarga (JEONG *et al.*, 2007).

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Em todo processo de tratamento de efluentes nas indústrias objetiva-se realizá-lo da forma mais viável possível, por isso a escolha de argila esmectita para esse trabalho, uma vez que a esmectita se apresenta como bom adsorvente por apresentar propriedades de adsorção elevada e potencial para a troca iônica elevada, além disso, essas argilas são encontradas de forma natural, em grande abundância e de baixo custo – quando comparada, por exemplo, com o adsorvente carvão ativado, em que a argila chega a ser 20 vezes mais barata (ZHOU *et al.*, 2011). Devido a isso, o trabalho busca uma aplicação para a argila verde dura modificada, por meio de aplicação de membranas híbridas (polímero + argila), visando uma alternativa de tecnologia para tratamento de efluentes industriais que visam reduzir as concentrações de óleo nesses efluentes, tornando assim uma técnica eficiente e economicamente viável.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é produzir membranas híbridas utilizando a argila verde dura organofílica e o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e avaliar, em escala de laboratório, o comportamento e os desempenhos dessas membranas na remoção de emulsão óleo/água.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a argila organofílica, a partir da argila verde dura natural, utilizando o sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin<sup>®</sup>).
- Caracterizar a argila verde dura, natural e após o processo de organofilização, por meio das técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED), Adsorção física de N<sub>2</sub>, Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na

região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Térmica diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG).

- Avaliar a capacidade de adsorção das argilas verde dura natural e organofílica e o grau de expansão das mesmas utilizando os testes de capacidade de adsorção e de Inchamento de Foster, em diferentes solventes, tais como, gasolina, querosene e diesel.
- Caracterizar o polímero polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) a partir das técnicas de Difração de raios X (DRX) e Termogravimétrica (TG).
- Verificar a influência da percentagem de massa de argila verde dura organofílica utilizada na membrana e de tempo de sinterização no forno, para a resposta de percentagem de remoção óleo/água, na produção das membranas a partir de um planejamento experimental.
- Produzir as membranas híbridas variando o teor de percentagem de argila verde dura organofílica (1, 3 e 5%) e o tempo de sinterização no forno (60, 90 e 120 min), de acordo com um planejamento experimental.
- Caracterizar as membranas híbridas por Difração de raios X (DRX) e Microscopia Óptica (MO).
- Avaliar o fluxo da permeação de água das membranas híbridas (argila verde dura organofílica/PEUAPM) e poliméricas.
- Avaliar o fluxo da separação emulsão óleo/água das membranas híbridas (argila verde dura organofílica/PEUAPM) e poliméricas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ÁGUA DE PRODUÇÃO

Devido a grande preocupação mundial com a falta de água em vários locais do mundo, o cuidado com os despejos das indústrias vem cada vez mais sendo estudado para reduzir a poluição ambiental. Dentro desse contexto estão os efluentes causados pela indústria petrolífera, que no ano de 2015 produziu cerca de 920 milhões de barris de petróleo, e em janeiro de 2016 teve produção de 2.353 Mbbl/d (mil barris por dia), onde cerca de 70% de BSW (*Basic Sediments and Water*) pode ser gerado durante a produção de petróleo (ANP, 2016; MACEDO, 2009). *Basic Sediments and Water* é a fração de água produzida, comparada com a produção total, sendo uma indicação da contaminação existente no óleo em termos de sedimentos básicos - geralmente areia - e água.

Ao perfurar um poço de petróleo, geralmente se encontra óleo, gás e/ou água. A água encontrada nos poços é comumente chamada de água de produção e pode ter usos como reinjeção da água novamente no poço de petróleo, o seu reúso ou também o seu descarte, seja para qual for a finalidade, essa água tem que passar por tratamento adequado. A principal aplicação da água de produção é sua utilização na extração do petróleo, sendo utilizada na injeção do poço para manter a pressão auxiliando o fluxo do petróleo para a superfície (CUNHA *et al.*, 2014a).

O tratamento da água produzida representa custos significativos para os operadores petrolíferos, por isso, novas rotas eficazes de tratamento estão sendo estudadas (AMINI *et al.*, 2012). Com o grande volume e a complexidade dessa água de produção de petróleo tem se desenvolvido tecnologias para seu tratamento como: coagulação, floculação, acidificação, filtração, processos de separação por membranas, processos oxidativos avançados (POAs) e tratamento biológico (MACEDO, 2009; MAKINO *et al.*, 2016). Esses tratamentos são utilizados quanto para o reúso como também para a questão preocupante da poluição da água que recebe esse efluente da produção de petróleo (CUNHA *et al.*, 2014b).

A qualidade da água produzida está intimamente ligada à composição do petróleo, que por sua vez está ligado a formação geológica e a localização geográfica do reservatório. Os principais compostos constituintes desse efluente são: óleo, minerais dissolvidos da formação, compostos químicos residuais da produção, sólidos da produção, gases dissolvidos e microrganismos (MOTTA *et al.*, 2013).

Para o tratamento de efluentes desse tipo como óleos que são encontrados na água receptora, lubrificantes, líquidos de corte, hidrocarbonetos pesados como o alcatrão, graxa, óleos brutos de petróleo e óleos diesel, querosene, combustível de aviação e gasolina, é que se procura novas tecnologias de remoção desses efluentes (ELANCHEZHIAN *et al.*, 2014). Quanto ao descarte dos efluentes nos corpos aquáticos no Brasil o CONAMA (2011) de resolução nº 430 determina, quanto a concentração do efluente, que a condição de lançamento seja de até 20 mg/L para concentrações de óleos minerais.

## 2.2 ARGILAS

Segundo Santos (1989) a argila é um mineral natural, de granulometria fina, formada essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Uma argila pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais, além de outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, entre outros minerais.

No Estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Cubati, estão concentrados 62% das reservas nacionais e em São Paulo, municípios de Taubaté e Tremembé, 28%, ficando os 10% restantes nos Estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná (BARBOSA *et al.*, 2006).

Segundo Bergaya *et al.* (2006) não há, ainda, nenhuma nomenclatura uniforme para a argila, mas há sim distinção nos termos argila e argilominerais, onde os argilominerais são uma classe de filossilicatos hidratados que compõem a fração de rochas, sedimentos e solos de grãos finos. E pela *International Mineralogical Association* (IMA), a nomenclatura do argilomineral deve terminar em “ita”, a exemplo dos grupos da caulinita, montmorilonita ou esmectita, vermiculita, cloritas, entre outros, com exceção dos argilominerais anteriores à nomenclatura da IMA foram mantidos alguns nomes, como o quartzo (COELHO *et al.*, 2007).

Diversos tipos de argilas são conhecidos pela literatura como, “*ball-clay*”, bentonita, bauxítica, entre outros. A bentonita é uma argila de granulação muito fina, composta por minerais do grupo da montmorilonita, onde algumas incham naturalmente pela absorção da água e outras não incham (SANTOS, 1989). A descoberta de muitas argilas e seu uso cada vez maior em uma variedade de aplicações resultou em desenvolvimentos contínuos na ciência dos polímeros e nanotecnologia (KOTAL e BHOWMICK, 2015).

A bentonita é uma argila de granulação muito fina composta por minerais do grupo da montmorilonita, com boa capacidade em termos de área superficial e de sítios ativos. As bentonitas sódicas adsorvem água em ambiente atmosférico apenas na superfície das camadas de átomos. As bentonitas cálcicas em meio à umidade atmosférica adsorvem apenas superficialmente água e em meio aquoso quase não se dissolvem, ocorrendo apenas pequeno inchamento e precipitação de suas partículas (SILVA, 2012).

As bentonitas são incluídas na classe dos minerais com maior interesse industrial, possuindo várias aplicações industriais devido às suas propriedades físicas e químicas, tais como, a área de superfície elevada e capacidade de troca catiônica (AMORIM *et al.*, 2004).

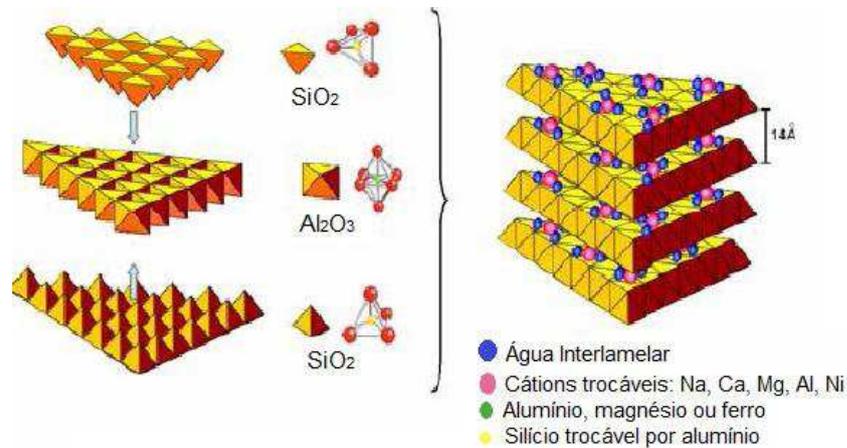
Geralmente, a argila é classificada em duas categorias: as argilas naturais e sintéticas. As argilas naturais são compostas basicamente por folhas alternadas de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e unidades de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em proporções de 1:1 (caulinita), 2:1 (montmorilonita e vermiculita) e 2:2 (clorita) (KOTAL e BHOWMICK, 2015).

### 2.3 ARGILAS ESMECTITAS

Entre as argilas utilizadas como adsorventes destacam-se o grupo da esmectita ou montmorilonita, que são aquelas constituídas predominantemente por argilominerais esmectíticos e sua larga aplicabilidade está associada à sua elevada área superficial, grande capacidade de troca de cátions (CTC), baixo custo, grande disponibilidade e boa inércia química (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

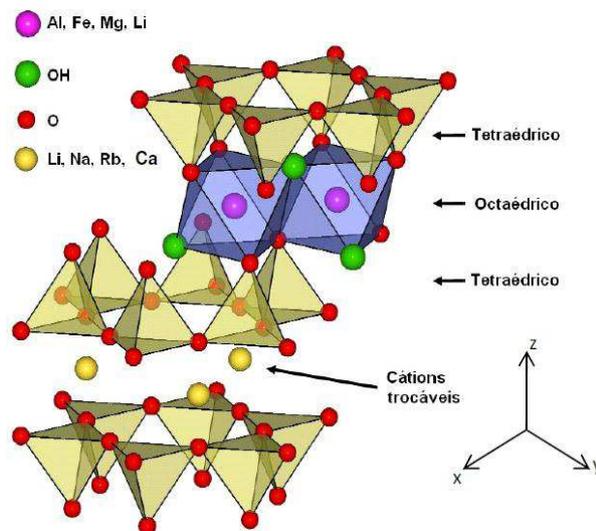
O grupo da esmectita apresenta cristais elementares do grupo das esmectitas, ou seja, um aluminossilicato hidratado com estrutura cristalina formada por camadas compostas de dois tetraedros de sílica fundida a folha octaédrica de alumina para dar Si-Al-Si, unidas entre si por oxigênios comuns nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas), conforme mostrado nas FIGURAS 1 e 2. Como as camadas triplas estão unidas por ligações fracas, é permitida sua separação com relativa facilidade em condições apropriadas com uma folha de octaedros (NOBREGA *et al.*, 2011; KOTAL e BHOWMICK, 2015).

FIGURA 1 - DIAGRAMA ILUSTRATIVO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE ARGILA ESMECTITA



FONTE: MARTINS *et al.*, 2007.

FIGURA 2 - ESTRUTURA DAS ARGILAS ESMECTÍCAS (2:1)



FONTE: DEMARQUETTE *et al.*, 2008.

No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os cátions trocáveis, que podem ser  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e/ou  $\text{Na}^+$ . Se o cátion predominante é o  $\text{Ca}^{2+}$ , a argila é denominada de bentonita cálcica e se o cátion é o  $\text{Na}^+$ , recebe a denominação de bentonita sódica. As argilas que possuem o  $\text{Na}^+$  como cátion predominante, apresentam a propriedade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque o  $\text{Na}^+$  permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras. No caso das

argilas policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa (AMORIM *et al.*, 2006).

## 2.4 ORGANOFILIZAÇÃO DAS ARGILAS

As argilas organofílicas são obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas, com isso, ocorre à troca dos cátions inorgânicos presentes originalmente na argila natural pelos cátions alquilamônio do sal, esta substituição também faz com que a argila se torne menos hidrofílica (mais apolar) o que tornará mais fácil a sua dispersão em polímeros apolares (CABRAL *et al.*, 2009).

As argilas do grupo das esmectitas são chamadas de argilas expansíveis, por isso é possível a intercalação de moléculas de água e outras moléculas orgânicas no interior da argila, ocorrendo uma expansão, variando assim à distância interplanar basal das lamelas da argila (COSTA, 2012).

A incorporação destas moléculas orgânicas ocorre através de atrações eletrostáticas entre os cátions orgânicos e as camadas da argila que possuem cargas negativas. Outro fator de atração são as forças de Van der Waals que ocorrem entre os átomos das moléculas orgânicas e as camadas da argila, tornando o processo de adsorção mais significativo. Devido a esse processo as argilas passam a ter maior afinidade com moléculas orgânicas, que lhe conferem maior dissolução/dispersão em compostos orgânicos (SILVA, 2012).

Para sintetização de argila organofílica são necessárias etapas que envolvem desde a sua fragmentação até a secagem final. Pereira *et al.* (2007) apresenta um método de preparação de argilas organofílicas que compreendem as etapas de:

- Fragmentação da argila: necessária para obter argilas com dimensão satisfatória aos processos de modificação das argilas.

- Delaminação da massa de argila em água: etapa necessária para que as partículas fiquem dispersas formando uma emulsão, desta forma, haverá mais partículas de argila livre para reação com os aditivos modificadores.

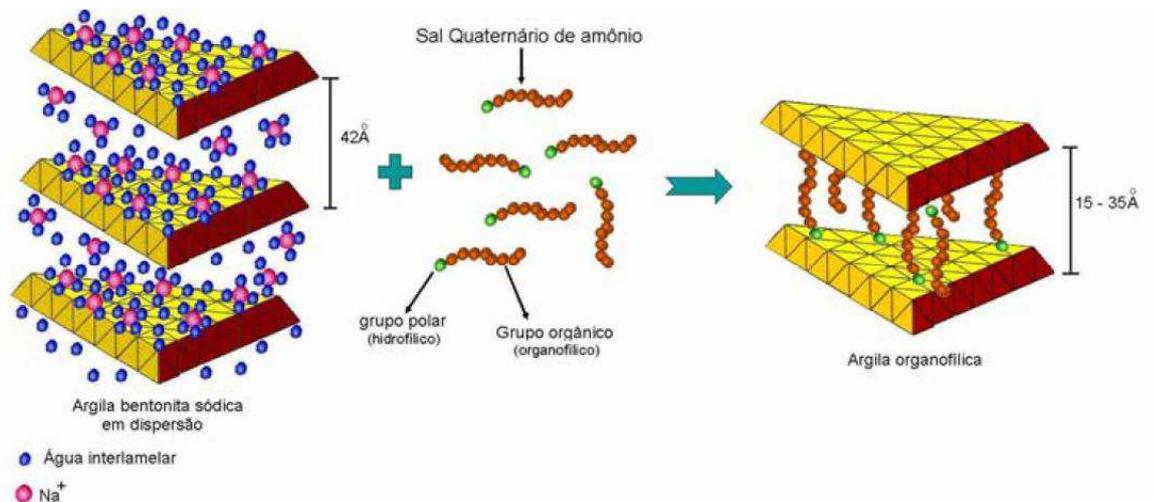
- Sodificação: para o caso da argila não ser sódica, ou seja, ser argila policatiônica, é necessário realizar a sodificação da mesma, essa é a etapa anterior à organofilização. Nessa etapa ocorre substituição de cátions trocáveis por íon sódio ( $\text{Na}^+$ ) e se faz necessário realizar esse procedimento devido os íons de sódio serem mais facilmente substituídos por surfactantes catiônicos, promovendo maior substituição de cátions inorgânicos por cátions

orgânicos. A limitação para este mecanismo é a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) que é característica de cada tipo de argila (COSTA, 2012).

- Organofilização: etapa onde ocorre a substituição de íons inorgânicos por íons de alquilamônio (moléculas do surfactante orgânico), fazendo com que ocorra a expansão da argila, aumentando sua distância basal.

- Por fim, é necessário realizar uma filtragem, lavagem e secagem da argila. A FIGURA 3 apresenta esquematicamente o processo de organofilização.

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO



FONTE: MARTINS *et al.*, 2007.

## 2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é baseada na separação de componentes de uma mistura, sendo o fenômeno físico a transferência de massa. Na mistura, há um composto que está diluído na fase fluida, seja gás ou líquido, e um sólido, o adsorvente. Quando estas duas fases entram em contato, o composto que está diluído se difunde indo do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre o seio da solução e a superfície do material sólido (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um dos processos mais eficazes de tratamento de águas residuais avançado que indústrias empregam para reduzir poluentes orgânicos/inorgânicos perigosos presentes no efluente. A adsorção pode ser classificada em dois tipos: de sorção química e sorção física. Na adsorção química ou quimissorção as forças de interação são equivalentes às de uma reação química, a adsorção é devida as fortes associações químicas entre moléculas de

adsorbato ao adsorvente de superfície, que é geralmente devido a troca de elétrons, sendo um processo irreversível para a maioria dos casos. (RUTHVEN, 1984 e YAGUB *et al.*, 2014).

A adsorção física ou fisisorção é caracterizada por força de Van der Waals, ou seja, por laços fracos entre adsorbato e adsorvente, sendo um processo de adsorção reversível (RUTHVEN, 1984). Os dados de uma adsorção física podem ser expressos por meios de equações empíricas. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluem: Freundlich e Langmuir (FOUST *et al.*, 1982).

## 2.6 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas (PSM) têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade como na indústria química, com a quebra de azeótropos de misturas de solventes orgânicos, até na área médica, com a hemodiálise e a dosagem controlada de remédios, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamentos de águas industriais (HABERT *et al.*, 2006).

Embora existam muitas tecnologias estabelecidas para o tratamento de efluentes, tais como a filtração em meio poroso (areia, carvão ativado e tratamentos biológicos) ou tratamentos físicos tais como separação centrífuga e tanques de decantação, algumas destas tecnologias não são capazes de remover pequenas quantidades de óleo dispersas em água e tem um custo elevado de modo a que a sua utilização é mais restrito à indústria química. Diante dessa temática, surgem tecnologias promissoras, econômicas e eficazes em muitos setores industriais, através dos processos de separação por membranas (CUNHA *et al.*, 2014b; MEDEIROS *et al.*, 2014).

Diversos fatores contribuíram para o avanço científico e tecnológico dos processos de separação por membranas, dentre estes pode-se citar o menor consumo de energia em comparação com os processos de separação tradicionais, a flexibilidade operacional devido ao fato dos PSM serem mais compactos e a obtenção de produtos finais com melhor qualidade (LEAL, 2007).

No caso de membranas microporosas isotrópicas, quatro são os tipos de técnicas normalmente empregadas: sinterização, estiramento, gravação e inversão de fase (HABERT *et al.*, 2006). Dentre elas, a técnica de sinterização consiste na fusão incipiente, em um molde, de materiais em forma de pó com tamanho de partícula controlado. A porosidade final da membrana vai depender do material, da granulometria do pó, da temperatura e do tempo de

residência nesta temperatura e da pressão aplicada no molde. Pode ser utilizada na produção de membranas poliméricas, cerâmicas e metálicas (CUNHA *et al.*, 2014c; LEAL, 2007).

O mecanismo da separação é por exclusão por tamanho das gotículas de óleo emulsionado, desta forma, a aplicabilidade da membrana é função do seu diâmetro médio de poros, sendo para a microfiltração (MF) um diâmetro de poro ( $d_p$ ) maior que 50 nm, para ultrafiltração (UF) de  $2\text{nm} < d_p < 50\text{ nm}$  e nanofiltração (NF) diâmetros de poros entre  $0 < d_p < 2\text{ nm}$  (HABERT *et al.*, 2006).

## 2.7 POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)

Desde o final do século passado, a descoberta de diferentes argilas e sua utilização cada vez maior em uma variedade de aplicações resultou em evolução contínua na ciência de polímero e nanotecnologia (KOTAL e BHOWMICK, 2015).

Polietilenos são polímeros obtidos através da polimerização do gás etileno. A polimerização acontece na presença de catalisadores sob determinadas condições de pressão e temperatura. Existe atualmente um grande número de polietilenos, que variam entre si na quantidade e tamanho das ramificações além da distribuição de peso molecular. Alguns tipo de polietilenos são o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de média densidade (PEMD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) (MUNARO, 2007).

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é comercializado na forma de pó, com um peso molecular em torno de 10 vezes maior que resinas de polietileno de alta densidade (PEAD). Seu elevado peso molecular resulta em propriedades únicas a este polímero como altíssima resistência à abrasão e ao impacto. Seu peso molecular médio é de  $3,0 \times 10^6$  g/mol, sua densidade de 0,925 g/mL e temperatura de fusão de 133°C. Esse polímero possui aplicações no uso em pigmentos e/ou aditivos, em peças porosas, filtros, entre outros (BRASKEM, 2016).

## 2.8 IMPORTÂNCIA DA UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E MEMBRANAS PARA REMOÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

O descarte de óleos nas águas é prejudicial para o ambiente, pois impede a penetração de luz solar e a absorção de oxigênio a partir do ar e em muitos casos são tóxicos para a vida aquática, e com a crescente demanda por petróleo e seus derivados, a produção de emulsões óleo-água começa a ser um grande problema, portanto, é essencial para realizar o tratamento desses efluentes oleosos (ELANCHEZHIYAN *et al.*, 2014).

Numerosos métodos têm sido propostos para remover óleo a partir de águas residuais, tais como adsorção, floculação, electro-coagulação e electro-flotação. A adsorção utilizando carvão ativado funciona de forma eficaz em certo número de aplicações, mas sofre de uma falta de reversibilidade, da incerteza ao determinar se a sua capacidade máxima foi alcançada e da incapacidade para remover espécies orgânicos altamente polares. Diante dessa temática que o estudo é realizado, para utilizar novas tecnologias de purificação de água, utilizando para isso, as argilas organofílicas (MOTA *et al.*, 2011; ELANCHEZHIYAN *et al.*, 2014; BERGAYA *et al.*, 2006).

Sabe-se que existem hoje em dia muitas aplicações utilizando argilas organofílicas, os resultados indicam que estas argilas apresentam comportamento similar ao do carvão ativado (CUNHA *et al.*, 2014c). Estas argilas têm atraído grande interesse devido à sua importância acadêmica e industrial, e seu desempenho na adsorção de óleo e separação óleo/água é considerado satisfatório, como mostrado em trabalhos publicados:

- Utilização de argila verde-lodo organofílica, a partir da organofilização utilizando sal brometo de cetil trimetil amônio, para remoção de solventes orgânicos (CABRAL *et al.*, 2008).
- Utilização das argilas Brasgel e cinza para tratamento de efluentes da indústria de petróleo (RODRIGUES *et al.*, 2010).
- Uso das argilas Bofe e Chocolate B, de Boa-Vista/PB para avaliação da capacidade de adsorção de efluente petrolífero (CUNHA *et al.*, 2014d).
- Emprego da argila verde organofílica utilizando o sal quaternário de amônio (cloreto de alquil dimetil benzeno amônio - Dodigen), para separação óleo/água através do banho finito, obtendo eficiência de remoção até 95% (MOTA *et al.*, 2011).
- Silva (2014) utilizou a argila BSN-01 organofílica como adsorvente no processo de remoção óleo/água, e obteve boas adsorções, com um máximo de 96%.

- Bertagnolli *et al.* (2009) utilizaram diferentes sais quaternários de amônio: cloreto de benzalcônio e cloreto de cetil piridínio, para organofilizar a argila verde-lodo.

Portanto muitos estudos têm se concentrado na remoção de emulsão óleo/água a partir de argilas organofílicas, uma vez que as argilas apresentam viabilidade técnico-econômica decorrente dos seus potenciais de adsorção que, associados as suas disponibilidades, as tornam adsorventes de baixo custo.

A utilização de membranas (poliméricas, cerâmicas e híbridas) para remoção de emulsões óleo/água tem sido extensivamente útil por ter uma enorme potencialidade, contribuindo para a solução de alguns dos problemas energéticos no tratamento de efluentes industriais, uma vez que algumas das tecnologias já utilizadas não são capazes de remover pequenas quantidades de óleo dispersas em água e ainda possuem um custo elevado (MEDEIROS *et al.*, 2014; LEAL, 2007; CUNHA *et al.*, 2014b). Diante dessa temática, as membranas apresentam sua importância nos tratamentos de efluentes, como mostrado em trabalhos publicados na área:

- Utilização de argila bentonítica em membranas microporosas no processo de separação de emulsões de óleo em água, sendo obtido uma redução significativa da concentração de óleo no permeado (MEDEIROS *et al.*, 2014).
- Leal (2007) utilizou polímero para desenvolver membranas tubulares para aplicação na separação de partículas presentes em efluentes aquosos.
- Desenvolvimento de membranas cerâmicas, de alumina comercial e de zircônia sintetizada, para separação de óleo/água, obtendo um máximo de remoção de 99,48% (MAIA, 2006).

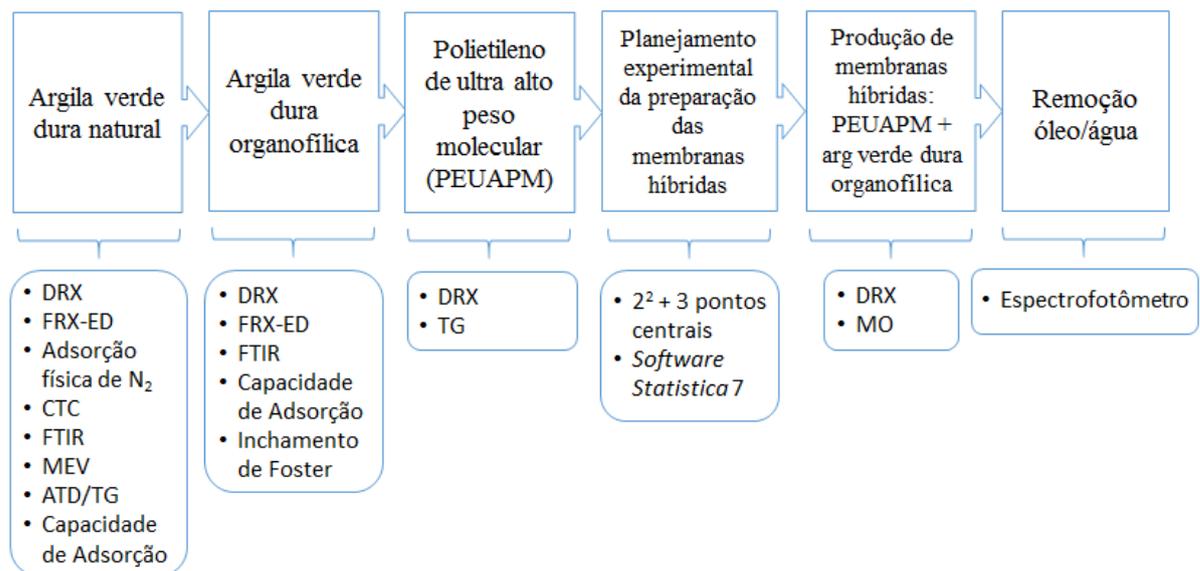
Este trabalho visa a aplicação tanto da argila organofílica, quanto da produção de membranas híbridas (argila verde dura organofílica/PEUAPM), para a aplicação de separação de emulsões de óleo/água.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

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

Este capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados para obtenção da argila organofílica, caracterização da argila, caracterização do polímero, e obtenção e caracterização das membranas híbridas, e avaliação acerca do desempenho das membranas híbridas na separação de emulsão óleo/água de efluente oleoso sintético, através do processo de adsorção. A visão geral das etapas do trabalho está mostarda na FIGURA 4.

FIGURA 4 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS ETAPAS DO TRABALHO



FONTE: O autor (2016).

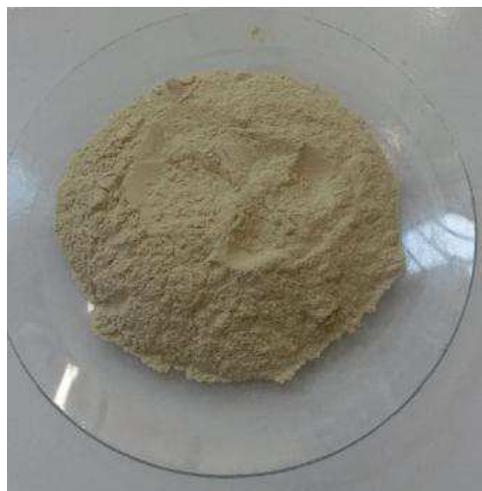
#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

- Argila verde dura fornecida pela Bentonisa do Nordeste S.A., empresa localizada em Boa Vista, PB.
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) fornecido pela empresa Braskem.
- Carbonato de sódio PA (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) fornecido pela empresa Synth.

- Sal quaternário de amônio cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin) fornecido pela empresa Clariant.
- Vidrarias: béquer, balão volumétrico, pipeta graduada, proveta, vidro de relógio.
- Peneira com malha ABNT nº 200 mesh (abertura de 0,074 mm).
- Tela de aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,074 mm.
- Agitador mecânico de alta velocidade (Marconi, MA 147).
- Agitador mecânico (Fisaton, 713D).
- Balança analítica (Marte – Al 200 C).
- Agitador/Aquecedor (IKA).
- Bomba a vácuo (Quimis – O 355 B).
- Bomba peristáltica (Cole-parmer - Modelo 7554-95).
- Estufa (Fanem – 315 SE).
- Espectrofotômetro de UV – Visível (Pró- análise, UV- 1600).
- Clorofórmio P.A. (Synth).
- Gasolina comercial.
- Diesel comercial.
- Querosene comercial.
- Óleo lubrificante mineral 20W-50, Lubrax.

As FIGURAS 5 e 6 apresentam, respectivamente, a argila verde dura natural e o polietileno de ultra alto peso molecular utilizados no trabalho.

FIGURA 5 - ARGILA VERDE DURA NATURAL



FONTE: O autor (2016).

FIGURA 6 - POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM).



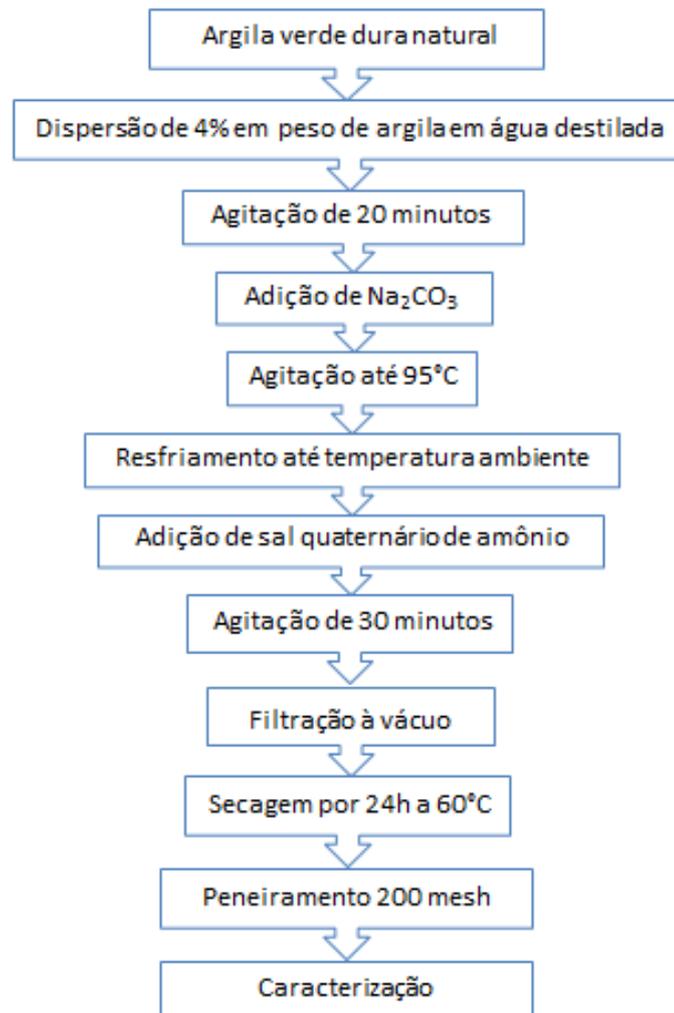
FONTE: O autor (2016).

### 3.1 METODOLOGIA

#### 3.1.1 Preparação da argila organofílica

Com o objetivo de deixar a argila verde dura natural, que é hidrofílica, em uma argila hidrofóbica, foi necessária a organofilização da mesma. Esse método foi baseado em Pereira *et al.* (2007) e está mostrado no diagrama da FIGURA 7 com a descrição das etapas posteriormente.

FIGURA 7 - DIAGRAMA DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DA ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA



FONTE: O autor (2016).

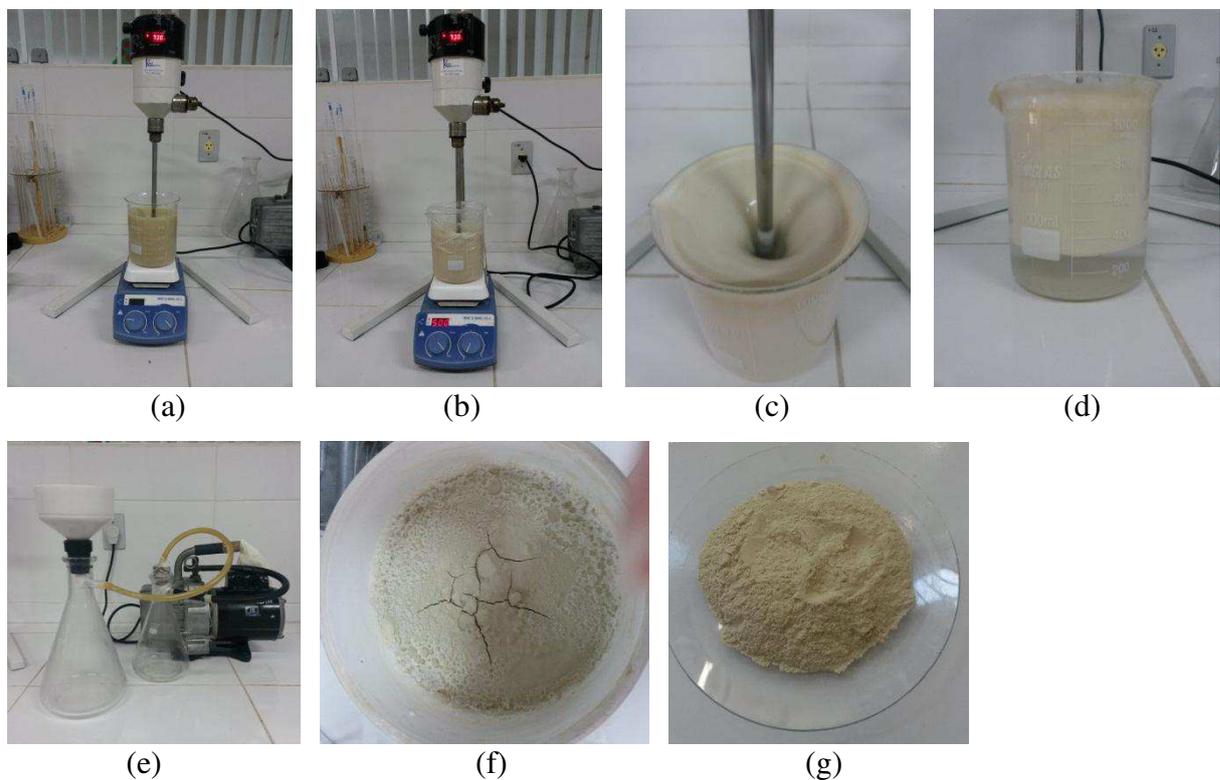
O método de preparação da argila organofílica foi baseado em Pereira *et al.* (2007), onde inicialmente adicionou-se 32g da argila verde dura natural peneirada na malha de 200 *mesh*, para preparar uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (FIGURA 8(a)). A agitação se manteve por 30 minutos. Para transformar a argila policatiônica na forma mais sódica possível houve a necessidade de realizar a troca dos cátions interlamelares das argilas pelo sódio, para isso, adicionou-se solução de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), na proporção de 100 meq/100 g argila, sob agitação constante e aquecimento até 95 °C (FIGURA 8(b)).

Após resfriamento da dispersão, foi adicionado o sal quaternário de amônio (Genamin<sup>®</sup>), na proporção de 100 meq/100 g argila, agitando-se durante 30 minutos (FIGURA 8(c)). Logo após essa etapa já foi possível observar o caráter hidrofóbico da argila

(FIGURA 8(d)). Em seguida, realizou-se o processo de filtragem em funil de Büchner acoplado a bomba à vácuo, utilizando papel de filtro comum (FIGURAS 8(e) e 8(f)).

O material foi lavado sucessivamente com 4L de água destilada e o filtrado obtido foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas, sendo em seguida desagregado, moído, passado em peneira malha 200 *mesh*, e submetido à caracterização (FIGURA 8(g)). O procedimento descrito pode ser observado através da FIGURA 8.

FIGURA 8 - COMPORTAMENTO DA ARGILA VERDE DURA NO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO



FONTE: O autor (2016).

### 3.1.2 Caracterização da argila

A argila verde dura natural foi caracterizada pelas técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED), Adsorção física de N<sub>2</sub>, Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Análise Térmica Diferencial (ATD), Análise Termogravimétrica (TG), Capacidade de adsorção e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A argila verde dura natural após o processo de organofilização foi caracterizada por meio das técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Capacidade de adsorção e Inchamento de Foster.

### Difração de raios X (DRX)

É um método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000, ele possui radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 $\theta$  e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de 2°(2 $\theta$ )/min, com ângulo 2 $\theta$  percorrido de 2 a 50°. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Para argilas, a análise de DRX permite determinar variações da distância interlamelar das argilas decorrentes dos processos de modificações químicas ou térmicas, permite ainda confirmar se o material trata-se realmente de uma argila, podendo ainda adquirir informações quantitativas e qualitativas das fases cristalinas presentes numa amostra (MOTA, 2013).

Como mostrado em Cunha (2013), o método de difração de raio X consiste de um registro da intensidade de raios difratados *versus* o dobro do ângulo de difração (2 $\theta$ ), para a identificação de compostos cristalinos inorgânicos ou orgânicos. Como o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação-X é conhecido, é possível, por meio da Lei de Bragg, determinar os valores dos planos cristalinos com distância  $d$ , definido na EQUAÇÃO (1).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (1)$$

Onde:

$n$ : ordem de reflexão;

$\lambda$ : comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada;

$d_{(hkl)}$ : distância entre os planos;

$\theta$ : ângulo de Bragg do plano cristalino.

### Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)

A análise química de Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED) tem por objetivo determinar a composição química de uma amostra identificando e quantificando os percentuais de óxidos presentes nesta. Para essa análise é necessário que a amostra esteja homogênea e peneirada em malha 200 *mesh* (abertura de 0,075 mm). O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu 720 com tubos de raios X de alvo de Ródio (Rh) nas condições tensão de 40KV, corrente de 30mA e resfriamento por ar. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG).

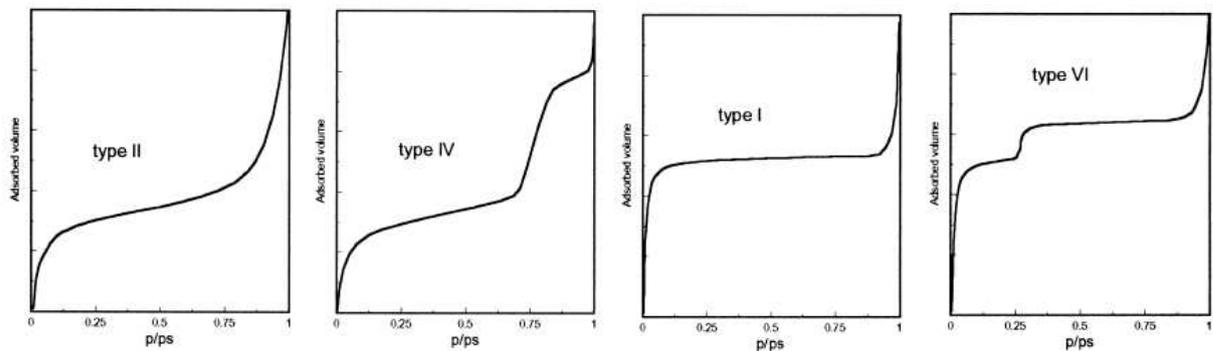
### Adsorção física de N<sub>2</sub>

O equipamento utilizado foi o aparelho ASAP 2420 da Micromeritics, e a análise foi realizada no Laboratório no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, Recife, Pernambuco.

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético dos materiais através da determinação dos seguintes parâmetros: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição do tamanho de poros. Essa caracterização é obtida através da análise de adsorção física de nitrogênio, pelo método denominado BET (Brunauer, Emmett, Teller), que é baseado no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa  $P/P_0$  formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise.

O fenômeno de adsorção é a base da medição das propriedades superficiais de diversos materiais, como a área superficial, volume e distribuição de poros. A maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV, VI) são comumente encontradas em caracterização para adsorção de nitrogênio, essas isotermas estão mostradas na FIGURA 9 (LEOFANTI *et al.*, 1998).

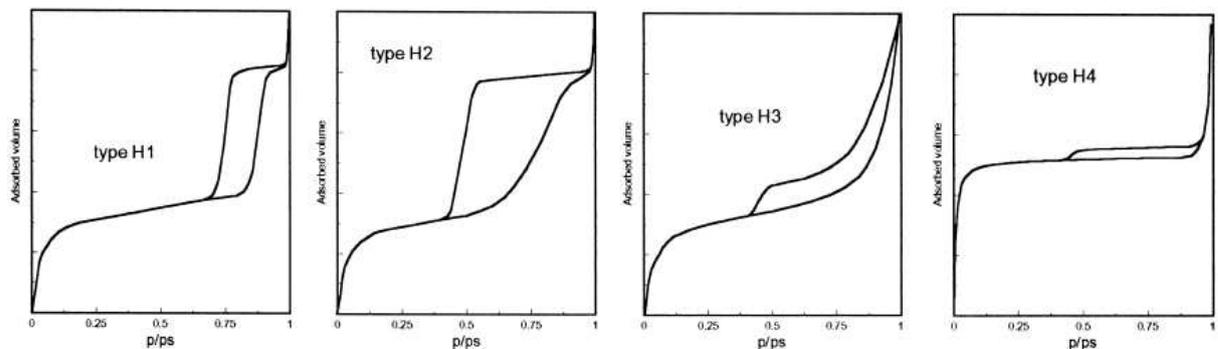
FIGURA 9 - OS QUATRO TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO USUALMENTE ENCONTRADAS PARA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO



FONTE: LEOFANTI *et al.*, 1998.

A dessorção do adsorbato é o oposto da adsorção, acontece após que a saturação é alcançada, mas a evaporação dos mesoporos ocorre geralmente em uma pressão abaixo da condensação capilar. O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente, em função da estrutura dos mesoporos. Quatro tipos de histereses foram reconhecidos, de acordo com a classificação IUPAC e estão mostradas na FIGURA 10 (LEOFANTI *et al.*, 1998).

FIGURA 10 - AS QUATRO FORMAS DE HISTERESES DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO USUALMENTE ENCONTRAS PELA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO



FONTE: LEOFANTI *et al.*, 1998.

### Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions da argila verde dura foi realizada através da norma ASTM D 7503-10, que consiste em, primeiramente, pesar 5,0 g da amostra da argila verde dura natural e colocar em um Erlenmeyer com 200 mL de acetato de amônio 3 M. Depois colocar a solução sob agitação por 12 horas. Em seguida, centrifuga-se para obter a amostra, que foi lavada com álcool etílico com o intuito de retirar o excesso de acetato de amônio e

assim centrifugada novamente. Feito isso, faz-se a transferência do material para um vidro de relógio e leva para estufa à  $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 24 horas.

Retirado da estufa, desagrega o material e pesa 1,5 g deste, onde foi transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acopla-se o frasco no aparelho. Depois adiciona hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de Kjeldahl se tornasse rósea. Logo em seguida, injeta-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. A amônia desprendida é passada por um destilador e é então recebida em um Erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber  $\frac{3}{4}$  do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo a amônia.

Encerrada a destilação, o Erlenmeyer é retirado do sistema e procede-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração, novamente a coloração vermelha é obtida. Anota-se então o volume (mL) gasto na titulação. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a EQUAÇÃO 2:

$$CTC = \frac{N \cdot f \cdot V_{HCL} \cdot 100}{m} \quad (2)$$

Em que:

N: normalidade do HCl (0,1N);

f: fator de correção do ácido;

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

m: massa da amostra (g).

A capacidade de troca catiônica, que é definida em termos de miliequivalentes por 100g de argila, é a habilidade relativa das argilas de carregar cátions trocáveis. O equipamento utilizado para determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) da argila verde dura em sua forma natural foi um destilador Kjeldahl (modelo MA – 036 PLUS), pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos das superfícies da amostra em foco. Esse microscópio produz imagens de alta resolução, produzindo imagens tridimensionais (CANEVAROLO JÚNIOR, 2007).

Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa), da UFCG.

### Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por infravermelho estrutural permite observar a estrutura dos argilominerais. Essa técnica baseia-se na propriedade que determinadas moléculas possuem de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho, que corresponde às radiações com comprimento de onda na faixa de 0,78 a 2,5  $\mu\text{m}$ . A radiação infravermelha quando absorvida pela amostra, converte-se em energia de vibração e rotação molecular, dando origem a um espectro de vibração-rotação, que costuma aparecer como uma série de bandas (SILVA, 2014).

As amostras foram analisadas em comprimento de onda na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (TG)

Pela análise térmica diferencial (ATD) é possível avaliar a temperatura das reações e processos que envolvam a mudança de fase durante o aquecimento da amostra. A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica onde a variação da massa de uma dada substância é medida em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A análise técnica diferencial (ATD) avalia o comportamento endotérmico e exotérmico dos minerais presentes na amostra analisada. Transições de fase, desidratação, evaporação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização,

oxidação, e algumas reações de decomposição são característicos de efeitos exotérmicos (MOTA, 2013).

As curvas térmicas para a argila verde dura natural foram obtidas por meio de um sistema de análises térmicas, em um equipamento Shimadzu com modelo DTG-60H, com uso de vazão de 100 ml/min. de nitrogênio. A temperatura utilizada para as duas análises (ATD/TG) foram de até 1000 °C, utilizando uma razão de aquecimento de 10°C/min.

### Capacidade de adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método “*Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents*” baseado nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este teste consistiu em colocar, um recipiente apropriado, o solvente a ser testado (gasolina, óleo diesel e querosene) até uma altura de 2 cm. Em uma cesta (fabricada de tela de aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) foi colocado 1,00 g do material adsorvente, podendo ser a argila *in natura* ou a argila organofílica a ser testada. Esse conjunto foi pesado e colocado no recipiente com o solvente, onde permaneceu por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem. O resultado, ou seja, a quantidade de solvente adsorvido, é dado a partir da Equação 3:

$$Ad = \left( \frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100 \quad (3)$$

Em que:

$P_1$ : é o peso da argila após adsorção;

$P_2$ : é o peso da argila antes da adsorção;

Ad: é a eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado, em percentagem.

Para essa caracterização foram utilizados os solventes gasolina, diesel e querosene. E o material adsorvente testado foi a argila verde dura natural e a argila verde dura organofílica a ser analisada. Esse procedimento pode ser observado pela FIGURA 11.

FIGURA 11 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ARGILA VERDE DURA



FONTE: O autor (2016).

### Inchamento de Foster

Permite avaliar o quanto a argila se dispersa e incha em compostos orgânicos, ou seja, avalia a afinidade do sal quaternário de amônio com as moléculas orgânicas dos solventes (gasolina, querosene, óleo diesel). Teste baseado no *Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners* (ASTM D 5890-95).

O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, um grama (1,0 g) de argila verde organofílica em 50 mL do solvente contido em proveta de 50 mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas.

Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação).

Foram adotados alguns parâmetros de avaliação baseados no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), que estão apresentados na TABELA 1 (VIANNA *et al*, 2002). O procedimento pode ser mostrado na FIGURA 12.

TABELA 1 - CONSIDERAÇÕES ADOTADAS PARA O TESTE DE INCHAMENTO DE FOSTER

INCHAMENTO	FAIXA
<b>Não - Inchamento</b>	Igual ou inferior a 2 mL/g
<b>Baixo</b>	3 a 5 mL/g
<b>Médio</b>	6 a 8 mL/g
<b>Alto</b>	Acima de 8 mL/g

FONTE: VIANNA *et al*, 2002.

FIGURA 12 - INCHAMENTO DE FOSTER PARA A ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA



FONTE: O autor (2016).

### 3.1.3 Caracterização do polietileno de ultra alto peso molecular

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) foi caracterizado através das técnicas de Difração de raios X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TG). Essas análises foram realizadas sob as mesmas condições que foram utilizadas para a caracterização da argila.

### 3.1.4 Planejamento experimental

Um planejamento experimental foi realizado para a produção das membranas híbridas (PEUAPM + argila verde dura organofílica). O planejamento foi do tipo fatorial com

duas variáveis de entrada (variáveis independentes) e uma resposta (variável dependente), sendo do tipo  $2^2 + 3$  pontos centrais, totalizando sete experimentos (TABELA 2).

As membranas foram produzidas através de misturas do polímero com a argila organofílica, onde foi variada a percentagem de argila utilizada para produção de cada membrana. Essas misturas foram colocadas em moldes para produção de membranas tubulares, e em seguida foram levadas ao forno elétrico, onde o tempo de sinterização também foi avaliado.

As variáveis independentes foram: percentagem de massa de argila utilizada da membrana (1, 3 e 5%) e tempo de sinterização no forno (60, 90 e 120 min). E a resposta foi a remoção óleo/água obtida por cada membrana. Esses valores foram tomados como base de Cunha *et al.* (2014c) que fez um estudo utilizando 5% das argilas Bofe e Chocolate B e 90 minutos de tempo no forno elétrico.

Para análise dos resultados, foi utilizado o *software Statistica 7* (2004) onde foi possível determinar se o modelo matemático encontrado para este experimento foi significativo ou não, a percentagem de variação explicada ( $R^2$ ), o teste F, teste p, bem como a posterior análise de variância (ANOVA), entre outras análises.

Na TABELA 2 está apresentada a matriz de experimentos da produção das membranas híbridas (PEUAPM + argila verde dura organofílica).

TABELA 2 - MATRIZ DOS EXPERIMENTOS DA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS

<b>Ensaio</b>	<b>Percentagem de massa argila utilizada (%)</b>	<b>tempo (min)</b>	<b>Variável resposta</b>
1	1 (-1)	60 (-1)	R <sub>1</sub>
2	5 (+1)	60 (-1)	R <sub>2</sub>
3	1 (-1)	120 (+1)	R <sub>3</sub>
4	5 (+1)	120 (+1)	R <sub>4</sub>
5	3 (0)	90 (0)	R <sub>5</sub>
6	3 (0)	90 (0)	R <sub>6</sub>
7	3 (0)	90 (0)	R <sub>7</sub>

FONTE: O autor (2016).

Para poder analisar se a utilização da argila na membrana foi benéfica ou não para posterior aplicação da remoção óleo/água, foram produzidas também membranas poliméricas,

sem adição de argila, ou seja, 100% de PEUAPM e 0% de argila verde dura, para os três tempos de sinterização estudados (60, 90 e 120 min), podendo assim fazer um estudo comparativo das membranas.

### 3.1.5 Preparação das membranas poliméricas e híbridas

As membranas poliméricas e híbridas foram produzidas no Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas (LPCM), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa).

As membranas híbridas consistem de uma mistura de um material orgânico (polietileno de ultra alto peso molecular – PEUAPM) com um material inorgânico (argila verde dura organofílica). Para produção das membranas tubulares foi utilizada a técnica de fusão incipiente de pós no molde. O molde é feito de aço inoxidável e possui as seguintes dimensões: 110,86 mm de altura; 46,70 mm diâmetro externo e 9,60 mm diâmetro interno (FIGURA 13).

FIGURA 13 - MOLDE UTILIZADO PARA A FABRICAÇÃO DAS MEMBRANAS



FONTE: O autor (2016).

Para preparação das membranas tubulares, inicialmente foram preparadas as misturas de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com as composições de argila verde dura organofílica, de 1, 3 ou 5%. O polímero e a argila foram previamente peneirados em

peneira malha 200 *mesh*. A partir dessa mistura de pós, com o manuseio de uma espátula, o molde foi preenchido com a amostra. Após o preenchimento, promovia-se a acomodação dos grãos através de vibração, para isso foram efetuadas 10 batidas no molde a 5 cm de altura da bancada. Em seguida, o molde foi fechado e levado para o forno previamente aquecido na temperatura de operação, que foi de 210 °C, e mantido pelo tempo de sinterização desejado (60, 90 e 120 min) (LEAL, 2007).

Após o término do tempo de sinterização, o molde foi retirado do forno e deixado na bancada até atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o molde foi aberto e a membrana tubular produzida foi removida. Na FIGURA 14 está mostrada a membrana tubular acoplada ao molde de aço inoxidável.

FIGURA 14 - MEMBRANA TUBULAR ACOPLADA AO MOLDE DE AÇO INOXIDÁVEL



FONTE: O autor (2016).

Em seguida a membrana foi cortada e impermeabilizada nas duas extremidades com cola epóxi (aproximadamente 13 mm de cada extremidade). Esta etapa é importante, pois evita a penetração da água pela secção transversal da membrana, quando acoplada ao sistema de teste, o que alteraria o resultado da análise.

Na FIGURA 15 estão apresentadas as dimensões da membrana tubular produzida nesse trabalho.



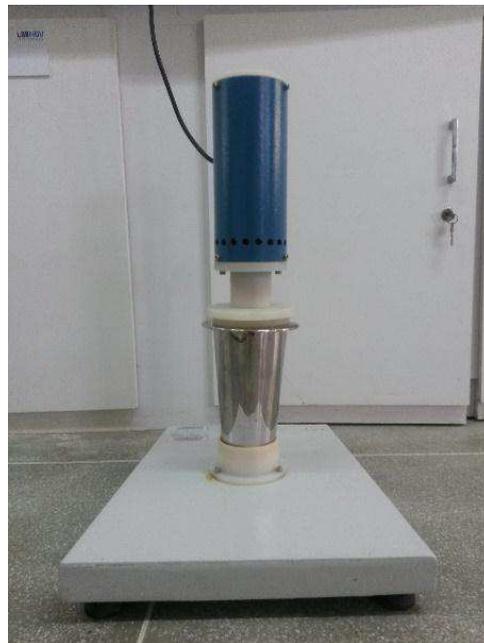
A técnica de MO, marca LEICA ICC50, foi realizada no Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas (LPCM), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa).

### 3.1.7 Preparação das emulsões óleo/água

Para a realização dos ensaios de remoção óleo/água, se fez necessário produzir um efluente sintético, ou seja, emulsão de derivado de petróleo em água, para isso foi utilizado o óleo lubrificante 20W-50, da marca Lubrax. A concentração da emulsão utilizada nos experimentos foi de 100 mg/L, valor este escolhido por representar cinco vezes a concentração que o CONAMA (2011) de resolução nº 430 permite o lançamento para óleos minerais, que é de até 20 mg/L.

Para emulsionar a solução, foi utilizado um agitador mecânico (FIGURA 17), durante 20 minutos, sob agitação intensa de 17000 rpm, rotação esta suficiente para a formação das emulsões estáveis.

FIGURA 17 - AGITADOR MECÂNICO UTILIZADO PARA PRODUZIR O EFLUENTE SINTÉTICO



FONTE: O autor (2016).

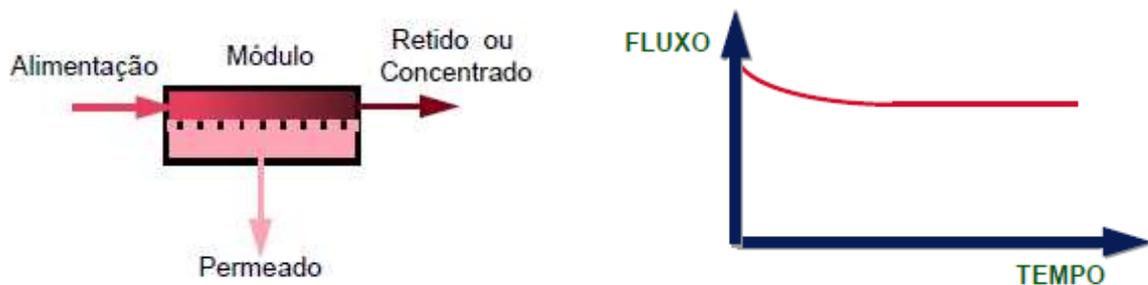
### 3.1.8 Avaliação do desempenho das membranas híbridas em sistema contínuo

O processo de separação de membrana utilizado neste trabalho foi do tipo filtração em escoamento tangencial, ou também chamada filtração de fluxo cruzado. Nesse tipo de operação a solução de alimentação escoava paralelamente a superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente a mesma. Uma das grandes vantagens desse tipo de operação é a minimização da chamada “torta”, que é quando o material retido se acumula na interface da membrana.

Para a filtração tangencial o fluxo de permeado pode permanecer constante com o tempo, mas em um valor menor do que o obtido com o solvente puro, na mesma pressão de operação, uma vez que o aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana provoca uma resistência adicional à transferência de massa do solvente (HABERT *et al.*, 2006).

Na FIGURA 18 está apresentado esquematicamente o modo de operação por filtração em escoamento tangencial, bem como a curva típica de fluxo permeado em função do tempo.

FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FILTRAÇÃO EM ESCOAMENTO TANGENCIAL



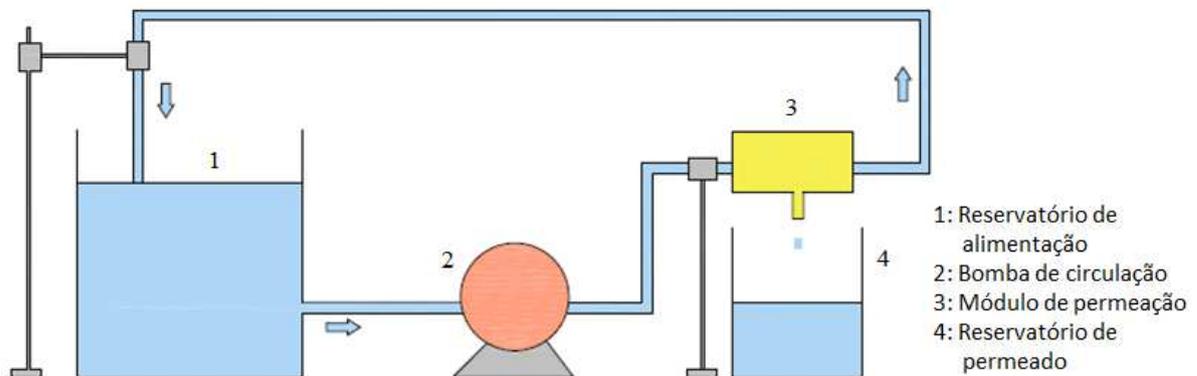
FONTE: HABERT *et al.*, 2006.

O desempenho das membranas produzidas foi analisado num sistema em escala de laboratório, ilustrado na FIGURA 19. O sistema foi analisado quanto ao fluxo de água destilada e de emulsão óleo/água, através da filtração em escoamento tangencial.

O sistema consiste dos seguintes componentes: reservatório de alimentação (água destilada ou emulsão óleo/água) com capacidade para 2000 mL; bomba de circulação peristáltica com motor elétrico de 37 W (0,05 HP); módulo de permeação em cobre, com vedações de silicone, para colocação da membrana tubular em seu interior; dois reservatórios

para o permeado com capacidade para 1000 mL (um para coletar a solução permeada pela membrana e o outro para coletar a solução permeada pela membrana enquanto se procedia a medição da solução coletada pelo outro reservatório de 1000 mL); proveta para medição do volume do permeado; relógio digital para medir o intervalo de tempo da coleta do fluxo permeado pela membrana e o tempo decorrido entre as coletas; suportes metálicos para sustentar o sistema. Esse sistema está esquematizado na FIGURA 19.

FIGURA 19 - Representação esquemática do sistema de fluxo contínuo



FONTE: O autor (2016).

A partir da EQUAÇÃO (4) foi possível calcular o fluxo de permeado para cada membrana e para cada intervalo de tempo, uma vez que se possui o volume coletado, o tempo da coleta e a área útil da membrana tubular (LEAL, 2007).

$$\text{Fluxo} = \frac{V_{\text{água/smulsão}}}{t \times A} \quad (4)$$

Em que:

V: volume (m<sup>3</sup>)

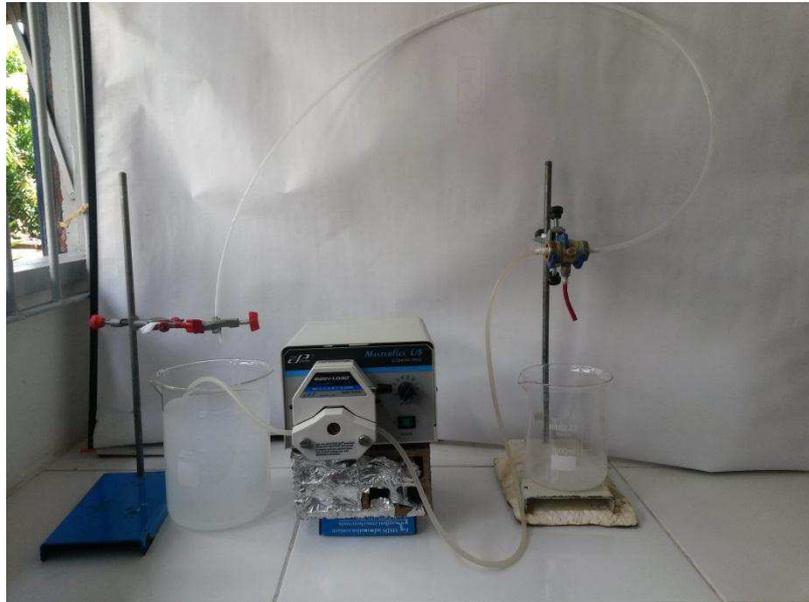
t: tempo de permeado (dia)

A: área útil da membrana (5,50x10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>)

Fluxo: m<sup>3</sup>/dia.m<sup>2</sup>

Na FIGURA 20 está apresentado o sistema contínuo utilizado nesse trabalho para avaliação do desempenho das membranas híbridas (PEUAPM/argila verde dura organofílica).

FIGURA 20 - SISTEMA CONTÍNUO PARA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS



FONTE: O autor (2016).

### 3.1.9 Determinação das concentrações de óleo

A concentração da emulsão do permeado após passar pelo sistema de fluxo, foi determinada pelo método do clorofórmio, onde por meio de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível, foi possível encontrar a concentração da amostra.

Inicialmente uma curva de calibração de absorvância *versus* concentração utilizando concentrações conhecidas de óleo, foi preparada. A curva construída foi nas concentrações de 0 a 200 ppm e o solvente utilizado, foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorvância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água e de águas produzidas. Este procedimento de execução teve como finalidade padronizar a determinação da concentração da emulsão realizada com o óleo lubrificante.

A percentagem de remoção (%Rem) foi obtida através da EQUAÇÃO (5) (LEAL, 2007):

$$\%Rem = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (5)$$

Em que: %Rem: Percentagem total de remoção de óleo;  $C_0$ : Concentração da solução inicial (óleo), em mg/L;  $C$ : Concentração da solução final (óleo), em mg/L.

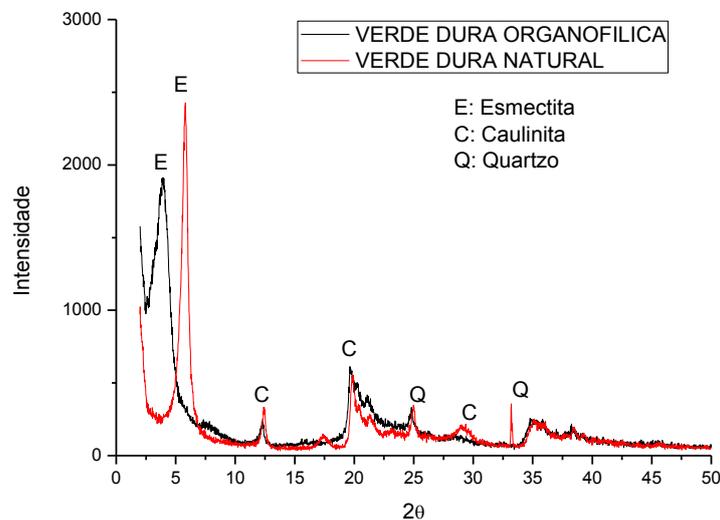
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VERDE DURA

#### 4.1.1 Difração de raios X (DRX)

Na FIGURA 21 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras da argila verde dura natural e verde dura organofílica. Por meio destes difratogramas é possível verificar que a argila verde dura natural apresenta reflexões características do grupo da esmectita (E) (MOTA *et al.*, 2014; QUEIROZ *et al.*, 2010), que corresponde a reflexão em  $5,7^\circ$  sendo o espaçamento basal ( $d_{001}$ ) de  $15,5 \text{ \AA}$  ( $1,55 \text{ nm}$ ). Outros picos também são observados e são referentes a minerais não esmectíticos, como o quartzo (Q) e a caulinita (C), que se apresenta como impurezas (ARAÚJO *et al.*, 2013; MENEZES *et al.*, 2009).

FIGURA 21- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS ARGILAS VERDE DURA: NATURAL E ORGANOFÍLICA



FONTE: O autor (2016).

Ainda na FIGURA 21 é possível observar o difratograma da argila verde dura organofílica, ficando evidenciado o deslocamento do primeiro pico e um aumento do espaçamento basal de  $15,5 \text{ \AA}$  para  $22,5 \text{ \AA}$  ( $1,55 \text{ nm}$  para  $2,25 \text{ nm}$ ), ao comparar com o difratograma da argila natural. Esse aumento expressivo na ( $d_{001}$ ) da argila verde dura organofílica, indica a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin<sup>®</sup>) nas

camadas interlamelares da argila. O sal quaternário de amônio promove a modificação na estrutura da argila com a antecipação do ângulo  $2\theta$  e, conseqüentemente, aumento dessa distância após a organofilização.

Os picos dos minerais não esmectíticos, como a caulinita (C) e o quartzo (Q), podem ser observados em aproximadamente 12,5, 20 e 30 Å para a caulinita e 25 Å e 32,5 Å para o quartzo, evidenciando a presença dos mesmos picos apresentados na argila com e sem tratamento organofílico, sendo uma indicação que a intercalação do sal quaternário não modifica a estrutura química da argila, apenas ocorre a troca iônica entre os cátions trocáveis das camadas dos argilominerais esmectíticos pelos cátions do sal cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin<sup>®</sup>).

#### 4.1.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)

As análises químicas das argilas verde dura natural e organofílica podem ser observadas na TABELA 3. A argila verde dura natural apresentou 52,70 % de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), 30,26 % de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e 11,39 de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) totalizando um percentual cerca de 94,36 %. Outros óxidos característicos dos argilominerais também são apresentados na análise química, como óxido de magnésio (MgO) e óxido de cálcio (CaO).

TABELA 3 - ANÁLISE QUÍMICA DA ARGILA VERDE DURA NATURAL E ORGANOFÍLICA

<b>Composição química</b>	<b>Argila verde dura natural (%)</b>	<b>Argila verde dura organofílica (%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52,70	59,56
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	30,26	22,06
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,39	13,62
<b>MgO</b>	3,84	2,97
<b>CaO</b>	0,38	0,14
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	-
<b>Outros</b>	1,43	1,65
<b>TOTAL</b>	100	100

FONTE: O autor (2016).

Para a argila verde dura organofílica, a análise química sofreu alterações como, por exemplo, o aumento da quantidade de óxido de silício (59,56%), a diminuição da quantidade de óxido de alumínio (22,06%) e o aumento do óxido de ferro (13,62%). A diminuição do óxido de alumínio e o aumento do óxido de ferro podem ser explicados pelo resultado de uma substituição isomórfica, sendo o  $\text{Fe}^{3+}$  substituído por  $\text{Al}^{3+}$  no arranjo tetraédrico (RODRIGUES, 2003).

Observa-se também que as argilas natural e organofílica, não apresentaram o óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) na análise química, demonstrando assim que a argila natural não é sódica, e que após a troca dos cátions na organofilização, o  $\text{Na}_2\text{O}$  continuou sem aparecer na análise química, provavelmente porque praticamente todo o íon  $\text{Na}^+$  foi trocado pelo sal. A argila verde dura apresentou análise química característica de uma esmectita (BERGAYA *et al.*, 2006).

#### 4.1.3 Adsorção física de $\text{N}_2$

Na TABELA 4, estão apresentados os resultados obtidos das medidas de adsorção física de  $\text{N}_2$ , pelo método de BET, estimados a partir das isotermas, volume de poros e área superficial específica, para a argila verde dura natural.

TABELA 4 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DA ARGILA VERDE DURA NATURAL

Amostra	Área <sub>BET</sub>	V <sub>total</sub>	V <sub>micro</sub>	V <sub>meso</sub>
	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g) <sup>a</sup>	(cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	(cm <sup>3</sup> /g) <sup>c</sup>
<b>Argila verde dura natural</b>	80	0,1559	0,0147	0,1412

V<sub>total</sub>: volume total de poros; V<sub>micro</sub>: volume de microporos; V<sub>meso</sub>: volume de mesoporos

<sup>a</sup> P/P<sub>0</sub>; <sup>b</sup> Método t-plot; <sup>c</sup> V<sub>meso</sub> = V<sub>total</sub> - V<sub>micro</sub>

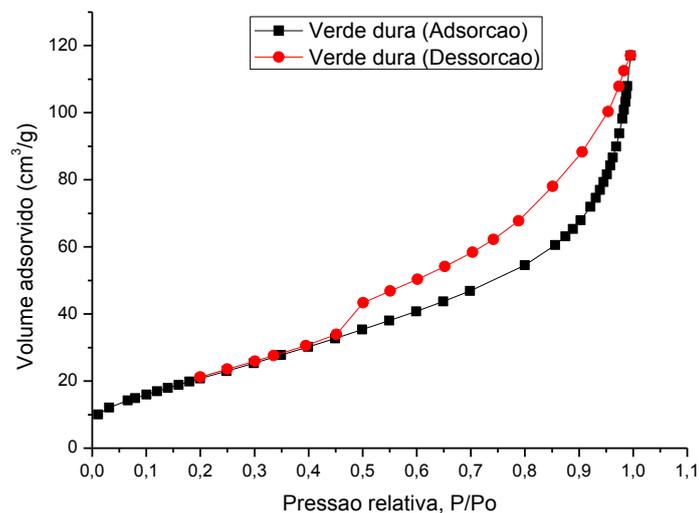
FONTE: O autor (2016).

A argila verde dura natural apresentou uma área superficial específica BET de 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, sendo o volume de microporos de 0,0147 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e volume de mesoporos de 0,1412 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. O valor obtido para área específica está de acordo com a literatura, que segundo Santos (1989), a faixa é de 5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Esse valor foi semelhante ao valor obtido por Rocha *et al.* (2015) para a argila branca, que também é uma esmectita policatiônica, que foi de 82 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Esse é um resultado importante pois sabe-se que a área superficial influencia na capacidade de troca iônica do material, uma vez que quanto maior a área superficial específica, maior a quantidade de sítios na superfície do material e, conseqüentemente, maior a capacidade de troca iônica do mesmo (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

A partir da análise de adsorção física de nitrogênio pelo método de BET é possível também encontrar as isotermas de adsorção-dessorção que representa a argila verde dura natural (FIGURA 22).

FIGURA 22 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> DA ARGILA VERDE DURA NATURAL



FONTE: O autor (2016).

Analisando a FIGURA 22 é possível observar uma forma clássica de isoterma de adsorção, classificada como tipo II (LEOFANTI *et al.*, 1998). Neste tipo de isoterma, a baixas pressões relativas, ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. É frequentemente encontrada em sólidos com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (RUTHVEN, 1984).

A curva de dessorcao apresentou “loop” de histerese do tipo H3 a pressões relativas ( $P/P_0$ ) entre 0,4 a 0,6, correspondendo a sólidos formados a partir de agregados ou aglomerados das partículas que dão forma a poros de diferentes geometrias, por exemplo, placas ou partículas em forma de cúbicas com tamanho não uniforme (LEOFANTI *et al.*, 1998).

#### 4.1.4 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Por meio do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado apresentado na TABELA 5.

TABELA 5 - CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIIONS DA ARGILA VERDE DURA NATURAL.

<b>Amostra</b>	<b>CTC (meq/100g de argila)</b>
Argila verde dura natural	73

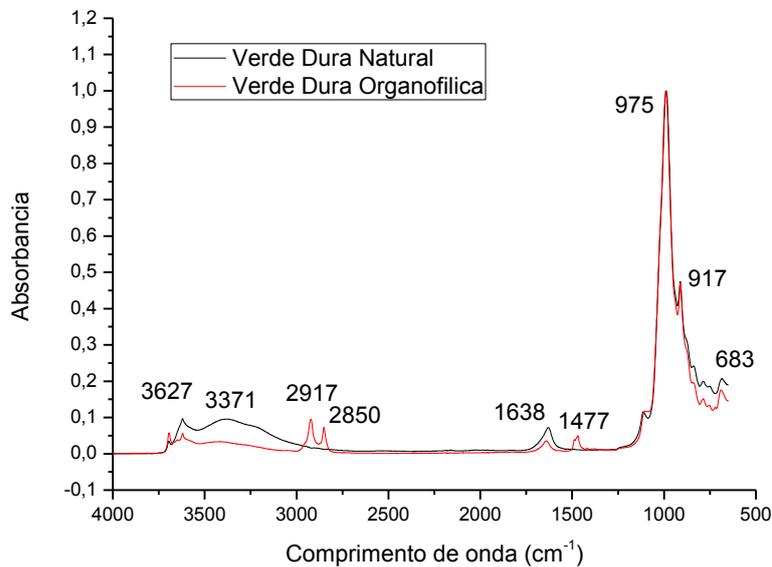
FONTE: O autor (2016).

A capacidade de troca catiônica da argila verde dura natural foi de 73 meq/100 g de argila. Segundo Grim (1968), a faixa esperada para argilas esmectíticas está entre 50 a 90 meq/100 g de argila e segundo Santos (1989) esses valores encontram-se entre 3 a 150 meq/100g, portanto, o valor obtido para a argila verde dura está de acordo com a literatura. O valor obtido indica que a argila possui um alto nível de substituição isomórfica, indicando que a argila tem boa capacidade de troca catiônica para um processo de organofilização, e quanto maior esse valor, menor é a quantidade de impurezas (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

#### 4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros da argila verde dura nas formas natural e organofílica estão apresentadas na FIGURA 23.

FIGURA 23 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS ARGILAS VERDE DURA: NATURAL E ORGANOFÍLICA



FONTE: O autor (2016).

Ao analisar a FIGURA 23, referente as bandas apresentadas nos espectros de infravermelho da argila verde dura natural e organofílica, verifica-se a existência da banda na região de  $3627\text{ cm}^{-1}$  relativa ao grupo hidroxila (OH) pertencente a estrutura das esmectitas (SILVA, 2014).

Na região na faixa de  $3371\text{ cm}^{-1}$  nota-se diminuição na intensidade da argila verde dura organofílica, indicando a mudança no caráter hidrofílico para hidrofóbico da superfície da argila. Um par de bandas é observado na região entre  $2917 - 2850\text{ cm}^{-1}$  da argila organofílica, ele surge após o processo de organofilização e é característico dos estiramentos das ligações  $\text{CH}_2$ , correspondentes aos modos de deformação assimétrica e simétrica do grupo  $\text{CH}_2$  (COSTA *et al.*, 2012).

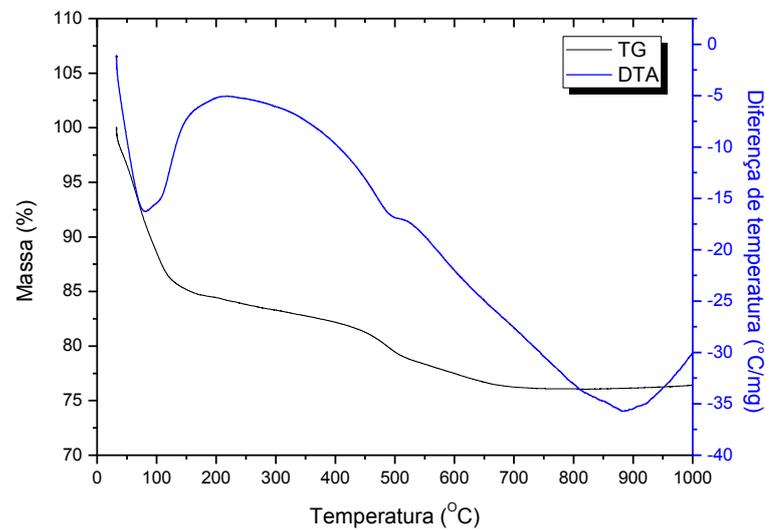
O comprimento de onda de  $1638\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de água adsorvida para os dois espectros (RODRIGUES *et al.*, 2010). A banda na faixa de  $1477\text{ cm}^{-1}$ , para argila organofílica, ocorre a banda característica do grupo  $\text{CH}_3$ . A presença das bandas devido aos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  nos espectros na região do infravermelho das amostras tratadas evidenciam a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila, pois se caso não tivesse tido a intercalação, o composto orgânico teria sido retirado junto com a água na lavagem e os picos, possivelmente, não apareceriam (PEREIRA *et al.*, 2007 e ZHOU *et al.*, 2011).

Na banda de  $975\text{ cm}^{-1}$  tem-se as vibrações do grupo Si-O, em  $917\text{ cm}^{-1}$  a banda referente a camada octaédrica da argila e em  $683\text{ cm}^{-1}$  a banda corresponde as vibrações do grupo Al-O da argila (RODRIGUES *et al.*, 2010).

#### 4.1.6 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas obtidas por análise térmica diferencial e da análise termogravimétrica para a argila verde dura natural estão apresentadas na FIGURA 24.

FIGURA 24 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ARGILA VERDE DURA NATURAL



FONTE: O autor (2016).

Analisando a FIGURA 24, observa-se para a curva de análise térmica diferencial (ATD) da argila verde dura natural a ocorrência do primeiro pico endotérmico que ocorre entre  $35^{\circ}\text{C}$  e  $130^{\circ}\text{C}$ , em decorrência da perda de água livre, e até essa temperatura teve uma perda de cerca de 15% quando observada a análise termogravimétrica (TG). A presença de um pico endotérmico com um máximo a  $200^{\circ}\text{C}$  tem sido atribuída a desidratação da água contida dentro do espaçamento interlamelar da argila (RODRIGUES *et al.*, 2010).

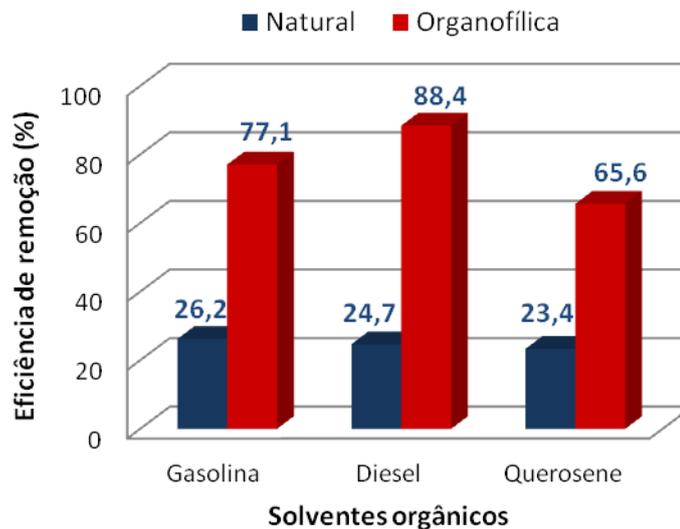
Um pequeno pico endotérmico entre  $450^{\circ}\text{C}$  e  $550^{\circ}\text{C}$ , foi detectado proveniente da perda da hidroxila estrutural do argilomineral, etapa esta conhecida como de desidroxilação. Este pico é típico de argilas naturais que são ricas em ferro. Até a temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  é observado mais 7% de perda de massa e pode ser atribuída à eliminação da água adsorvida pelos cátions, tais como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (OLIVEIRA *et al.*, 2012). A perda de massa total para a

argila verde dura natural foi de 24%. As análises ATD e TG da argila verde dura natural demonstraram curvas correspondentes de argilas esmectitas quando comparadas a outras análises térmicas (CUNHA, 2013; MOTA, 2013).

#### 4.1.7 Capacidade de adsorção

Na FIGURA 25 são apresentados os resultados referentes ao teste de capacidade de adsorção da argila verde dura, os resultados são calculados em percentagem como mostrado na EQUAÇÃO 3.

FIGURA 25 - CAPACIDADES DE ADSORÇÃO DAS ARGILAS VERDE DURA: NATURAL E ORGANOFÍLICA



FONTE: O autor (2016).

Analisando a FIGURA 25, a argila verde dura natural apresentou baixos valores de capacidade de adsorção, sendo de 26,2% de adsorção para a gasolina, 24,7% para o óleo diesel e 23,4% para o querosene. Com a organofilização, a adsorção aumentou para 77,1% na gasolina, 88,4% para o óleo diesel e 65,6% para o querosene.

Diante disso, pode-se concluir que o processo de organofilização provocou mudanças nas propriedades químicas das argilas, deixando-as mais adsorvente em solventes orgânicos e tornando-as eficiente na remoção de derivados de petróleo, característica desejada para usos ambientais.

A amostra de argila verde dura organofílica apresentou melhor interação com o solvente óleo diesel, onde esta interação pode estar relacionada diretamente à composição e

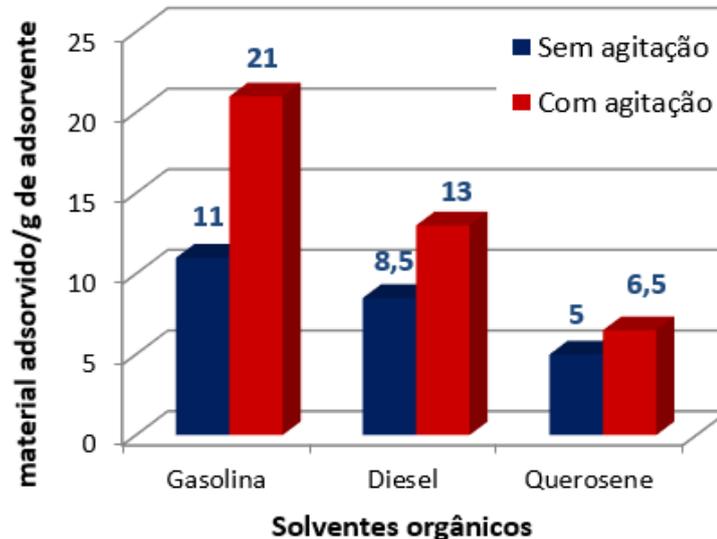
estrutura química dos compostos orgânicos e também relacionada com a forma que o sal tenha maior afinidade por um derivado em relação ao outro (SILVA *et al.*, 2011). Resultados parecidos foram obtidos para a argila verde, também proveniente do município de Boa Vista, Paraíba (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

#### 4.1.8 Inchamento de Foster

O resultado do teste de Inchamento de Foster visa mostrar a afinidade a solventes orgânicos (gasolina, querosene e óleo diesel) da argila organofílica obtida pela intercalação do sal quaternário entre as lamelas das argilas naturais. A análise foi realizada através da avaliação do grau de expansão das galerias da argila para acomodar o solvente intercalado, e foi classificada segundo a TABELA 1.

Na FIGURA 26 estão apresentados os resultados obtidos para o Inchamento de Foster da argila verde dura organofílica, antes e após agitação.

FIGURA 26 - INCHAMENTO DE FOSTER DA ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA



FONTE: O autor (2016).

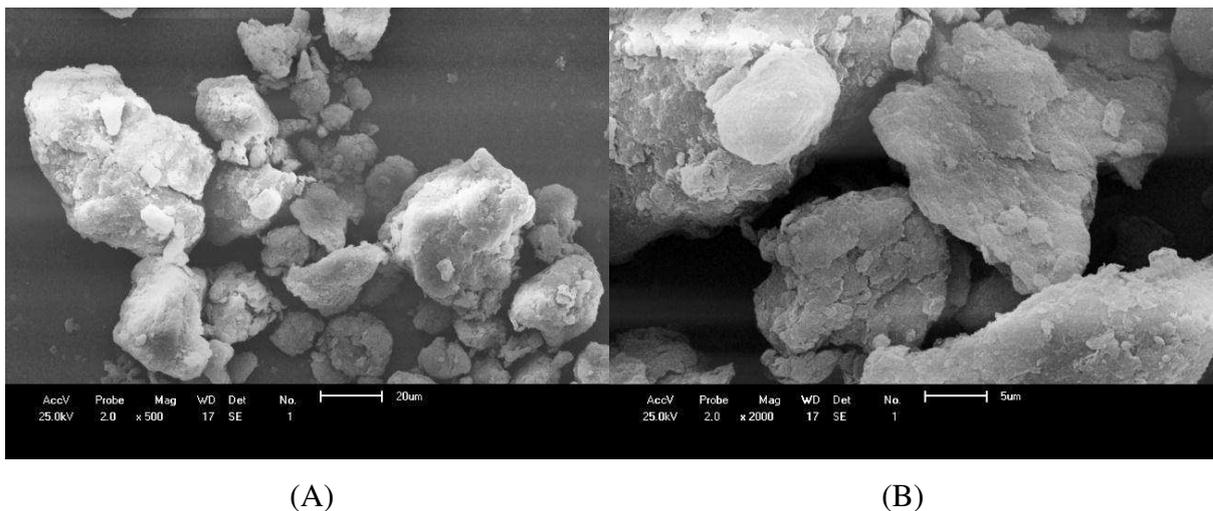
Analisando a FIGURA 26 pode-se observar que a argila verde dura organofílica demonstrou um alto grau de inchamento para a gasolina e diesel, quando houve agitação e um médio inchamento para o óleo diesel quando houve agitação. Para os casos sem agitação, houve um alto inchamento para a gasolina e diesel, e baixo inchamento para o querosene. Como comparação, esse resultado se assemelha ao inchamento de Foster obtido pela argila

Bofe, que é uma argila esmectita policatiônica (CUNHA, 2013). Pode-se observar ainda que todos os testes se mostraram melhor com agitação do que sem agitação, mostrando a influência da agitação no experimento.

#### 4.1.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias da argila verde dura natural estão mostradas na FIGURA 27, para um aumento de 500X e 2000X, onde pode ser observada distribuição heterogênea de partículas, compreendendo lamelas irregulares com muitos grãos de diferentes tamanhos, provocando uma distribuição irregular das partículas.

FIGURA 27 - IMAGENS DA ARGILA VERDE DURA NATURAL, PARA UM AUMENTO DE 500X (A) E 2000X (B)



FONTE: O autor (2016).

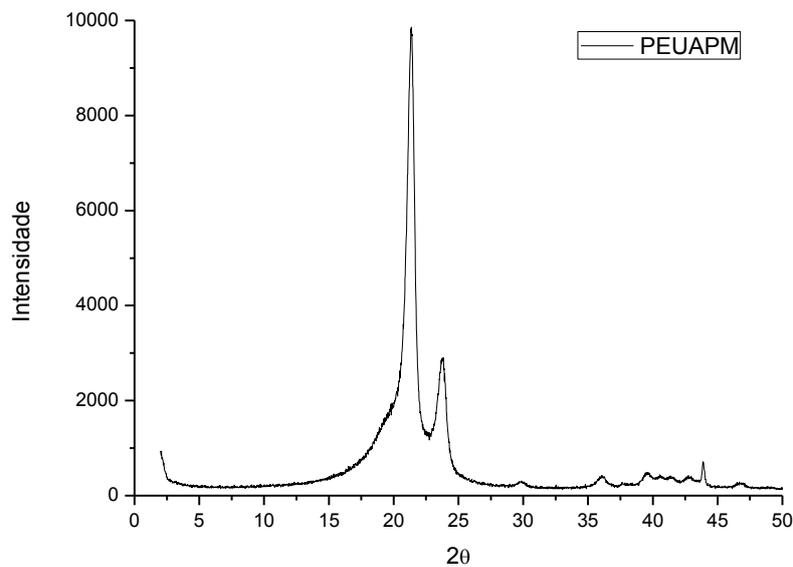
#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) foi caracterizado a partir das técnicas de Difração de raios X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TG).

#### 4.2.1 Difração de raios X (DRX)

Na FIGURA 28 está apresentado o difratograma do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), na sua forma natural, peneirado na peneira com malha ABNT n° 200 *mesh*.

FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA DO POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)



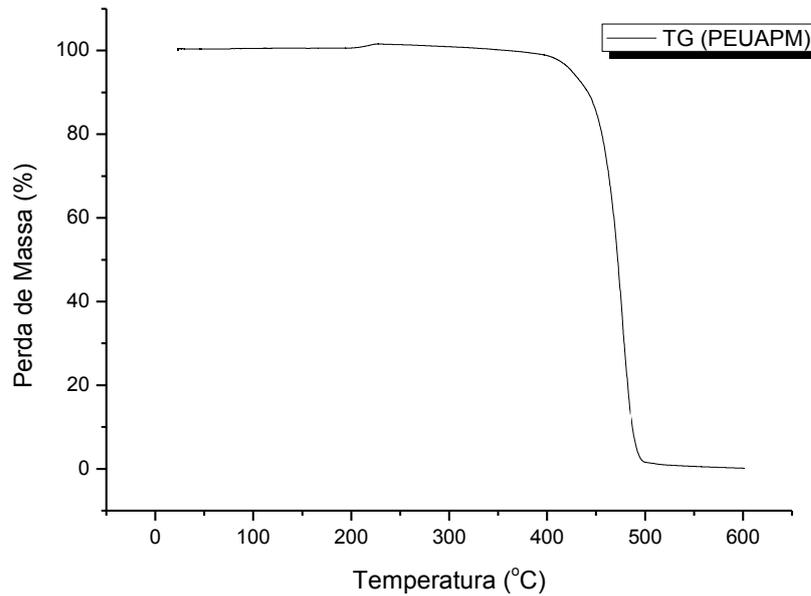
FONTE: O autor (2016).

O difratograma apresentado na FIGURA 28 apresenta dois picos bastante intensos, que corresponde as reflexões em 21,3° e 23,7°, comportamento este que é característico de polietileno (MUNARO, 2007).

#### 4.2.2 Análise Termogravimétrica (TG) do PEUAPM

O resultado obtido a partir da análise termogravimétrica do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) na sua forma natural, peneirado na peneira com malha ABNT n° 200 mesh, está mostrado na FIGURA 29.

FIGURA 29 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)



FONTE: O autor (2016).

Analisando a FIGURA 29 observa-se que a decomposição térmica do polietileno de ultra alto peso molecular acontece entre 400 a 500°C, ocorrendo em um único estágio e correspondendo uma perda de massa total de 99,86%. Essa análise termogravimétrica do PEUAPM está de acordo com a literatura (FERREIRA, 2007).

Esta caracterização comprova que é possível utilizar a temperatura de sinterização de 210°C, sem problemas de degradação do polímero.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA)

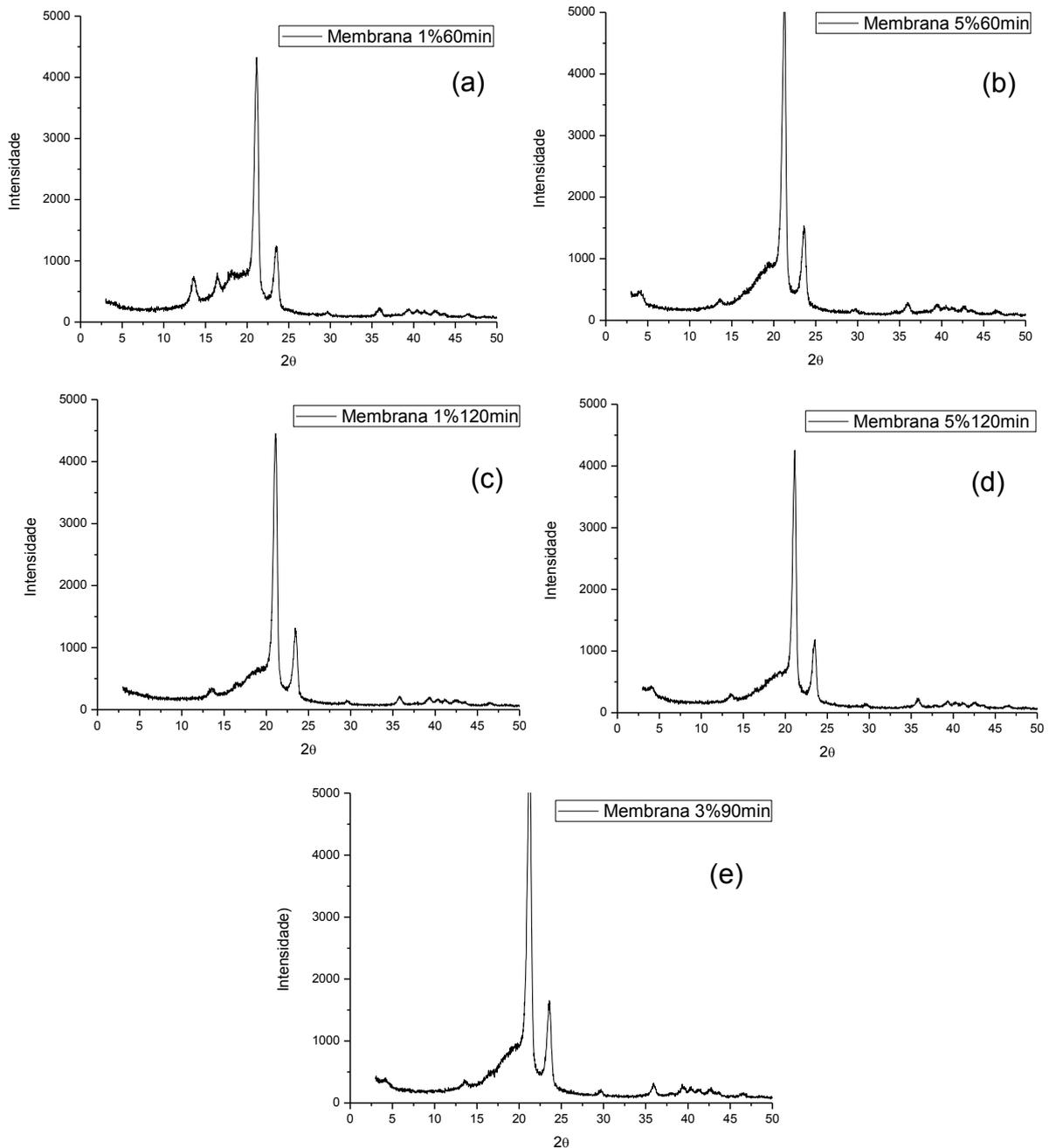
As membranas híbridas (PEUAPM + argila verde dura organofílica) foram caracterizadas a partir das técnicas de Difração de raios X (DRX) e Microscopia Ótica (MO).

##### 4.3.1 Difração de raios X (DRX) das membranas híbridas

Os difratogramas das membranas híbridas (PEUAPM + argila verde dura) estão apresentados na FIGURA 30, de acordo com o planejamento experimental, nas seguintes

condições: (a) 1%argila/60min; (b) 5%argila/60min; (c) 1%argila/120min; (d) 5%argila/120min; (e) 3%argila/90min.

FIGURA 30 - DIFRATOGRAMAS DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA)



FONTE: O autor (2016).

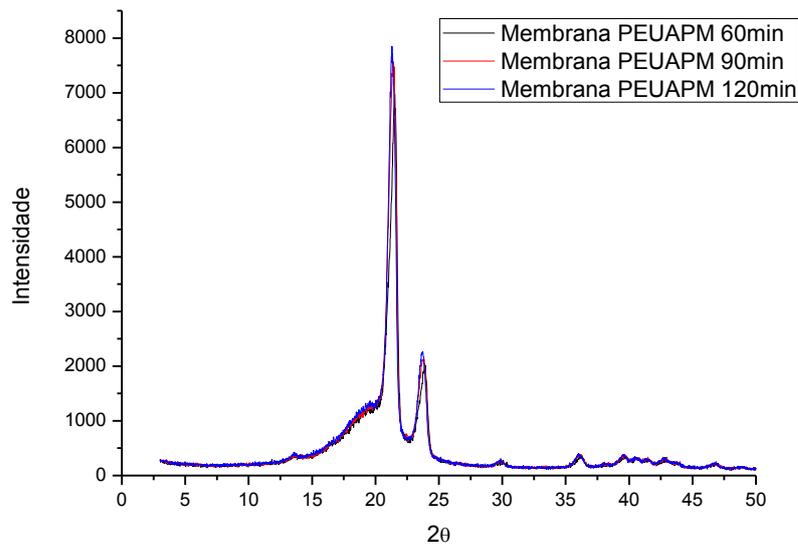
A partir da FIGURA 30, é possível observar os difratogramas e os comportamentos das membranas híbridas (PEUAPM + argila verde dura organofílica).

Observa-se que para todos os difratogramas o par de picos característico do PEUAPM, em aproximadamente  $21^\circ$  e  $23^\circ$ , se manteve, demonstrando a presença do polímero na membrana. É importante ressaltar que para as membranas híbridas produzidas com a maior quantidade de massa de argila verde dura (5%), o pico característico da esmectita apareceu, em aproximadamente,  $5^\circ$  de reflexão (FIGURAS 30(b) e 30(d)).

Para as membranas híbridas com menor percentagem de massa de argila verde dura organofílica (1%), o pico característico não foi evidenciado, provavelmente isso aconteceu devido a percentagem de polímero ser maior na composição da membrana (FIGURAS 30(a) e 30(c)).

Na FIGURA 31 estão apresentados os difratogramas das membranas poliméricas (PEUAPM) sem adição de argila verde dura organofílica, com tempo de sinterização de 60, 90 e 120 min.

FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS (PEUAPM) PARA OS DIFERENTES TEMPOS DE SINTERIZAÇÃO 60 MIN, 90 MIN E 120 MIN



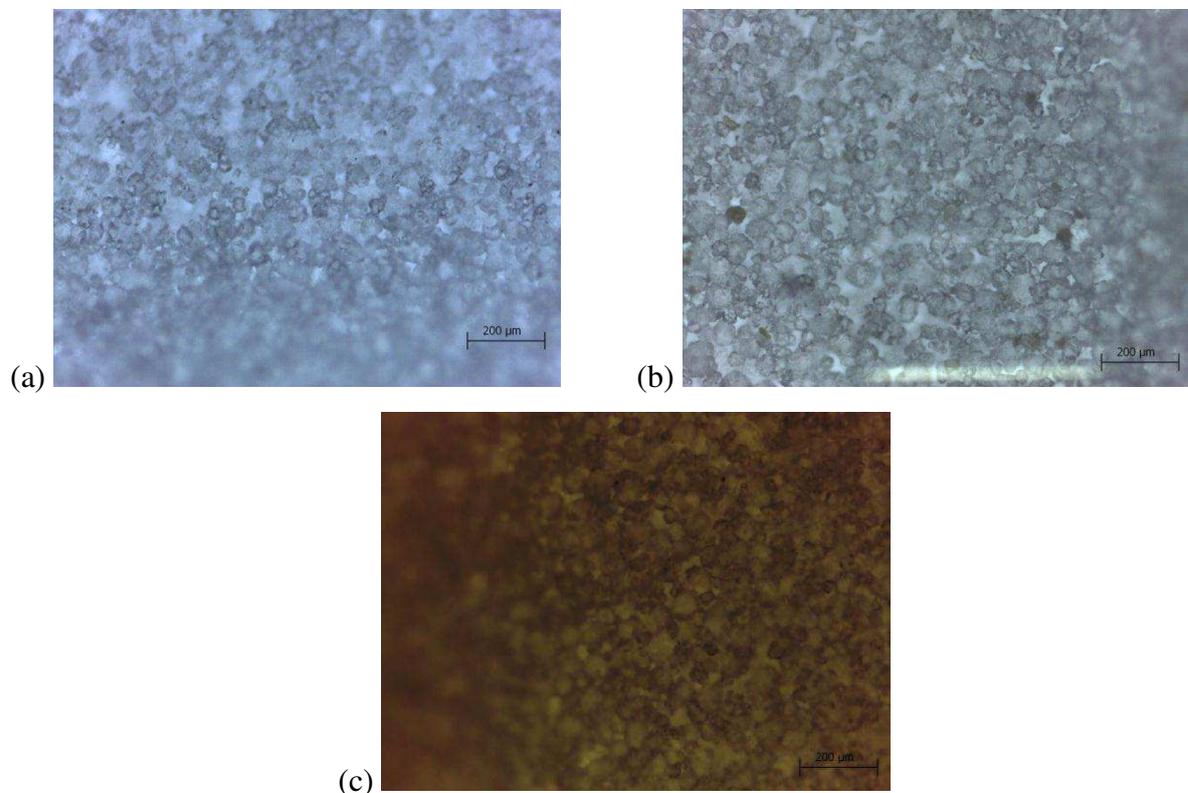
FONTE: O autor (2016).

Na FIGURA 31 estão apresentados os difratogramas para as membranas produzidas somente por PEUAPM, e pode ser observada uma sobreposição dos difratogramas das membranas poliméricas, indicando que estes não se alteram com a mudança no tempo de sinterização. Esse comportamento era esperado uma vez que não houve mudança química no polímero.

#### 4.3.2 Microscopia Ótica (MO) das membranas híbridas

A FIGURA 32 apresenta as análises por microscopia ótica (MO) para as membranas estudadas. As imagens foram realizadas no centro das membranas e com aumento de 10x, nas seguintes condições: (a) polimérica (PEUAPM); (b) adição de 1% de argila verde dura organofílica; (c) adição de 5% de argila verde dura organofílica, todas sinterizadas por 60 minutos.

FIGURA 32 - IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ÓTICA NO CENTRO DAS MEMBRANAS



FONTE: O autor (2016).

É possível observar na FIGURA 32(a) uma imagem bem clara mostrando a distribuição dos grãos do polímero.

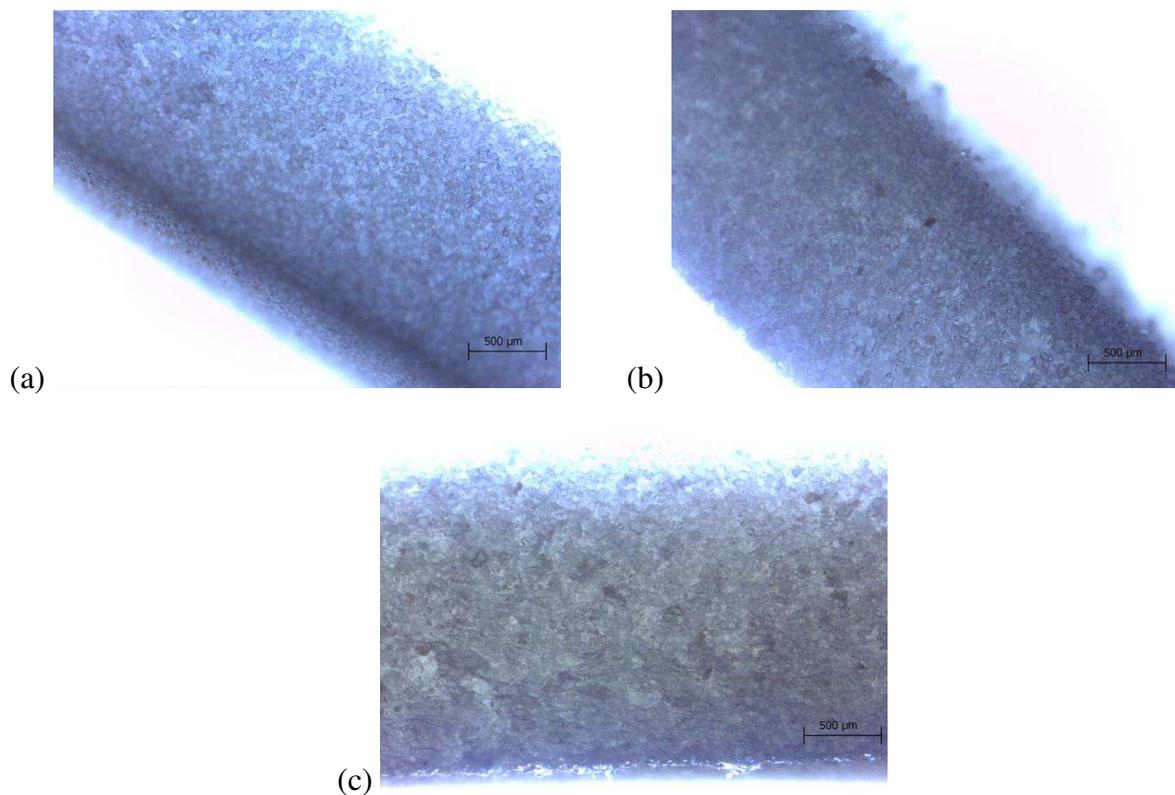
Na FIGURA 32(b) pode-se observar que alguns grãos mais escuros começam a aparecer na estrutura da membrana, em decorrência da adição de 1% de argila verde dura organofílica.

Na FIGURA 32(c) observa-se uma imagem mais escura quando comparada as FIGURAS anteriores (32a e 32b), esse fenômeno se deve, provavelmente ao aumento da

massa de argila verde dura organofílica utilizada na produção da membrana, possuindo nesse último caso, 5% de argila verde dura organofílica.

Na FIGURA 33 estão apresentadas as imagens de MO das membranas nas seguintes condições: (a) polimérica (PEUAPM); (b) Adição de 1% de argila verde dura organofílica; (c) Adição de 5% de argila verde dura organofílica, todas sinterizadas por 120 minutos. As imagens foram realizadas da borda das membranas e com aumento de 4x.

FIGURA 33 - IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ÓTICA DA BORDA DAS MEMBRANAS



FONTE: O autor (2016).

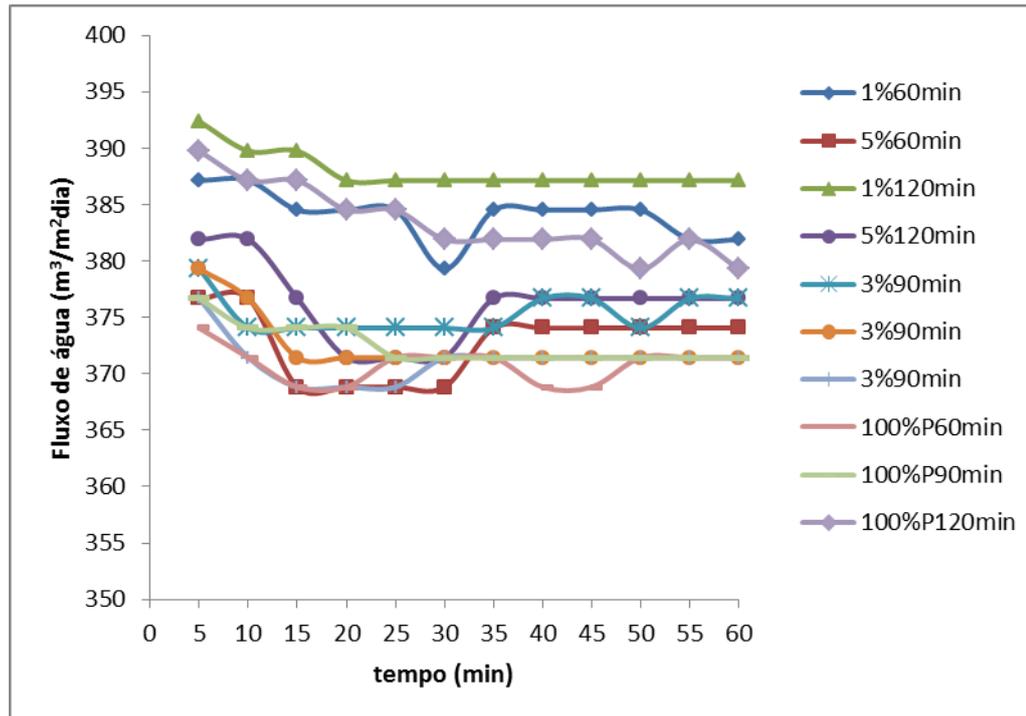
Na FIGURA 33 estão mostradas as imagens de MO das bordas das membranas com poucas modificações entre elas, podendo observar ainda a uniformidade dos grãos na borda da membrana.

#### 4.4 AVALIAÇÃO DO FLUXO EM SISTEMA CONTÍNUO

Após a produção e caracterização das membranas híbridas (PEUAPM + argila verde dura organofílica) e membranas poliméricas, estas foram testadas quanto a permeabilidade em

sistema de fluxo contínuo, sendo a água destilada e a emulsão óleo/água (100mg/L) utilizadas como alimentação. Nas FIGURAS 34 e 35 estão mostrados os gráficos para o fluxo de permeação de água e de separação de emulsão óleo/água para as membranas híbridas e membranas poliméricas.

FIGURA 34 - FLUXO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA) E MEMBRANAS POLIMÉRICAS



FONTE: O autor (2016).

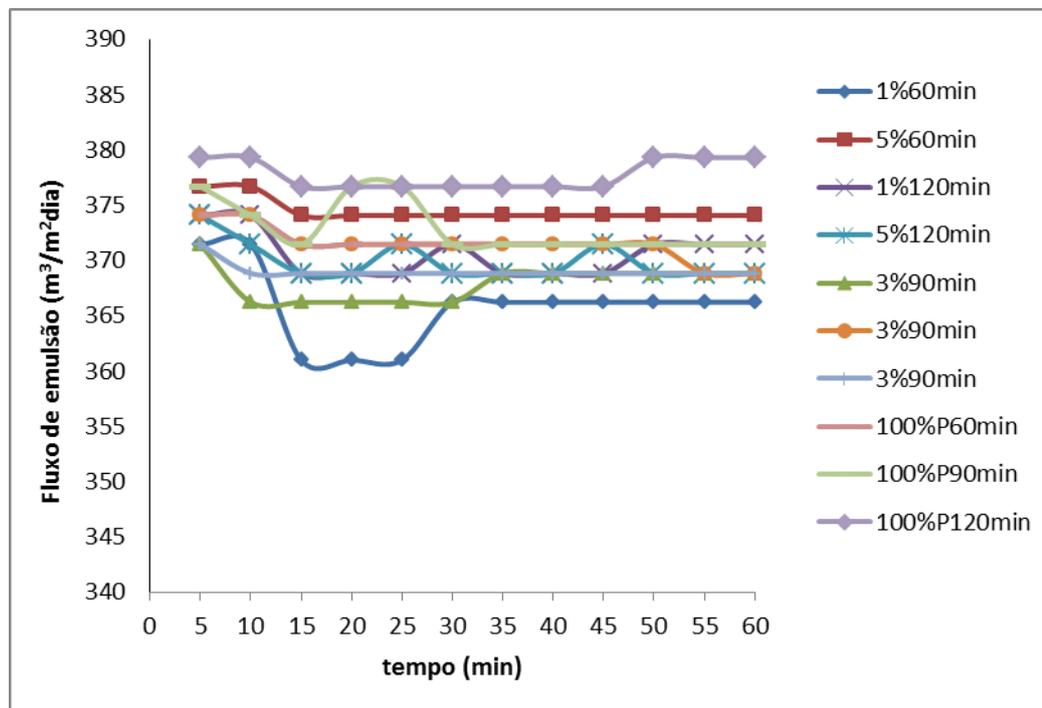
Os comportamentos das curvas foram semelhantes para fluxo de permeação de água (FIGURA 34) para membranas híbridas (PEUAPM + argila verde dura organofílica) com 1%, 3% e 5% de argila verde dura e com tempos de sinterização de 60, 90 e 120 minutos. Estes comportamentos evidenciam que nem a percentagem da argila verde dura nem o tempo de sinterização tiveram influência.

Comportamentos semelhantes foram encontrados na literatura (CUNHA *et al.*, 2014b; CUNHA *et al.*, 2014c) para as membranas híbridas (PEUAPM + argila Bofe organofílica) e (PEUAPM + argila Chocolate B organofílica).

Cunha *et al.* (2014c) estudaram a preparação e caracterização e avaliação da permeabilidade de água em membranas tubulares poliméricas. Um polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) foi utilizado como matriz e argilas bentonitas denominadas de Bofe e Chocolate B organofilizadas foram adicionadas em concentrações de 5% em massa,

como também revestidas com polietileno de baixa densidade (PEBD). As argilas e as membranas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e microscopia ótica de varredura (MEV). A permeação de água das membranas foi determinada em função do tipo de mineral incorporado. Os resultados mostraram que a organofilização das argilas foram eficientes e que as membranas com morfologia intercalada foram obtidas em todos os casos.

FIGURA 35 - FLUXO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA) E MEMBRANAS POLIMÉRICAS



FONTE: O autor (2016).

Na FIGURA 35, verifica-se que os comportamentos das curvas foram semelhantes para a separação da emulsão óleo/água para todas as membranas híbridas (PEUAPM + argila verde dura organofílica) e membranas poliméricas. Este comportamento evidencia que nem a percentagem da argila verde dura (1%, 3% e 5%) nem o tempo de sinterização influenciaram (60, 90 e 120 min). Observa-se, valores de fluxo maiores no início e com o decorrer do tempo ocorre a estabilidade na maioria dos casos. Este comportamento está de acordo com a literatura (HABERT *et al.*, 2006; CUNHA *et al.*, 2014b; CUNHA *et al.*, 2014c).

#### 4.5 AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DAS MEMBRANAS TUBULARES (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA) E MEMBRANAS POLIMÉRICAS

A partir da produção das membranas seguindo o planejamento experimental, mostrado na TABELA 2, onde as variáveis de entrada foram: percentagem de massa de argila verde dura organofílica utilizada na membrana (1, 3 e 5%) e tempo de sinterização no forno (60, 90 e 120 min). E a resposta foi a remoção óleo/água obtida por cada membrana, foi possível obter a percentagem de remoção obtida pelas membranas, no decorrer de 60 minutos de experimento.

As concentrações das emulsões, após serem filtradas pelas membranas, foram obtidas a partir da análise do equipamento Espectrofotômetro, e a percentagem de remoção foi calculada a partir da EQUAÇÃO (5), onde a concentração inicial da emulsão ( $C_0$ ) foi de 100 mg/L.

Na TABELA 6 estão apresentados os resultados obtidos para as remoções de óleo/água referentes às membranas sem adição de argila verde dura organofílica, ou seja, as membranas poliméricas, para os tempos de sinterização de 60, 90 e 120 minutos. Estes resultados serão úteis para posterior comparação com as remoções das membranas híbridas (PEUAPM + argila verde dura organofílica).

TABELA 6 - RESULTADOS DAS REMOÇÕES ÓLEO/ÁGUA PARA AS MEMBRANAS POLIMÉRICAS (PEUAPM)

<b>Membrana</b>	<b>tempo de sinterização no forno (min)</b>	<b>Remoção (%)</b>
PEUAPM	60	98,41
PEUAPM	90	98,47
PEUAPM	120	96,63

FONTE: O autor (2016).

Verifica-se, a partir dos resultados apresentados na TABELA 6, percentagens de remoção com valores de 98,41, 98,47 e 96,63%, evidenciando que o tempo de sinterização não influenciou nos resultados.

A TABELA 7 apresenta os resultados obtidos para as remoções de emulsão óleo/água utilizando as membranas híbridas (PEUAPM + argila verde dura organofílica).

TABELA 7 - RESULTADOS DAS REMOÇÕES ÓLEO/ÁGUA PARA AS MEMBRANAS HÍBRIDAS (PEUAPM + ARGILA VERDE DURA ORGANOFÍLICA)

Ensaio	Percentagem de massa argila utilizada (%)	tempo (min)	Remoção óleo/água (%)
1	1 (-1)	60 (-1)	96,72
2	5 (+1)	60 (-1)	96,88
3	1 (-1)	120 (+1)	98,19
4	5 (+1)	120 (+1)	99,36
5	3 (0)	90 (0)	96,44
6	3 (0)	90 (0)	97,69
7	3 (0)	90 (0)	98,97

FONTE: O autor (2016).

Os valores apresentados de percentagem de remoção óleo/água são superiores a 96,00% para as diferentes membranas híbridas. O que evidencia que as variações de percentagem de argila verde dura organofílica (1, 3 e 5%) e o tempo de sinterização (60, 90 e 120 min) não tiveram influência nos resultados.

Através do *software Statistica 7* foi possível obter o modelo matemático que relaciona a percentagem de remoção óleo/água através da membrana híbrida, que está mostrado na EQUAÇÃO (6).

$$\%Rem = (97,75 \pm 0,39) + (0,33 * massa \pm 0,52) + (0,99 * tempo \pm 0,52) + (0,25 * massa * tempo \pm 0,52) \quad (6)$$

Na TABELA 8 são apresentados os parâmetros da análise de variância para os ajustes do modelo, podendo verificar se o modelo proposto é significativo.

TABELA 8. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A RESPOSTA DE PERCENTAGEM DE REMOÇÃO

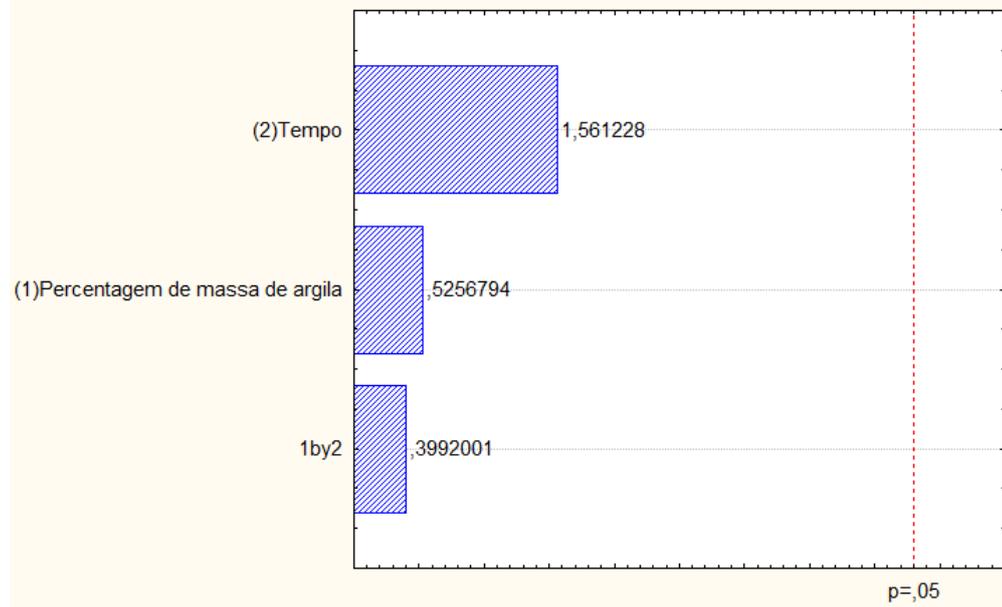
Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	p-valor	F <sub>calc</sub> (95%)	F <sub>tab</sub> (95%)
<b>Regressão</b>	4,598	3	1,533	0,91	1,43	9,28
<b>Resíduo</b>	3,213	3	1,071			
<b>Falta de ajuste</b>	0,013	1	0,013	0,93	0,01	18,51
<b>Erro Puro</b>	3,200	2	1,6			
<b>Total</b>	2,254	6				
<b>% Variação explicada</b>	58,86					

FONTE: O autor (2016).

Observa-se que o modelo para resposta de percentagem de remoção óleo/água não foi estatisticamente significativo, pois o coeficiente de variação explicada ( $R^2$ ) não foi satisfatório, explicando apenas 58,86% da variação em torno da média, o que é considerado um valor baixo. A partir do teste F, também pode-se dizer que o modelo não foi estatisticamente significativo devido o  $F_{\text{calculado}}$  não ser maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  para a regressão, ao nível de confiança de 95%. O programa mostrou ainda que para o teste p, os valores foram maiores que 0,05, confirmando que o modelo não foi estatisticamente significativo para 95% de confiança dos dados, devido a isso, não é indicado construir a superfície de resposta, nem as curvas de contorno, para este experimento (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Uma outra análise realizada pelo *software Statista 7* foi o diagrama de Pareto, que está mostrado na FIGURA 36, onde é possível observar que nenhuma variável de entrada foi significativa, pois não ultrapassou a linha tracejada vertical, referente ao teste p, ao nível de 95% de confiança.

FIGURA 36 - DIAGRAMA DE PARETO PARA AS VARIÁVEIS DE ENTRADA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL



FONTE: O autor (2016).

## 5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, conclui-se que:

- A argila verde dura natural estudada pertence ao grupo das esmectitas e o aumento do espaçamento basal confirma a intercalação das cadeias orgânicas provenientes do sal quaternário de amônio (Genamin) na argila verde dura, resultado esse comprovado pela análise de DRX.
- A análise de FRX-ED demonstrou que a argila verde dura tem em sua composição química uma maior quantidade de  $(\text{SiO}_2)$ , característica de esmectita.
- Pela análise da adsorção física de  $\text{N}_2$  conclui-se que a argila verde dura possui isoterma tipo II e histerese tipo H3, correspondendo a sólidos que dão forma a poros de diferentes geometrias.
- Os resultados referentes a FTIR comprovaram a intercalação do sal quaternário de amônio na estrutura da argila devido ao surgimento das bandas características das ligações orgânicas  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  dos sais quaternários de amônio.
- As análises térmicas (ATD/TG) evidenciaram transformações térmicas características de argila esmectita e a perda de massa para a argila verde dura natural foi cerca de 24%.
- As eficiências da capacidade de adsorção mostraram que a argila verde dura organofílica adsorveu os solventes orgânicos estudados (gasolina, querosene e diesel) mais eficientemente do que na sua forma natural.
- Para as análises de inchamento de Foster, o maior inchamento ocorreu no solvente gasolina.
- A caracterização do PEUAPM demonstrou pelo DRX que este polímero possui picos característicos de polietileno, caracterizando-o. E pela TG, observou-se a decomposição desse polímero em 99,86%, na temperatura de 400 a 500°C.
- Os DRX das membranas híbridas mostraram que o pico característico da esmectita só é evidenciado quando uma maior quantidade de argila é utilizada na produção das membranas.
- A partir dos gráficos dos fluxos versus tempo, das membranas, foi possível observar que os comportamentos das curvas foram semelhantes para fluxo de permeação de água e para a separação da emulsão óleo/água, evidenciando que nem a percentagem da argila nem o tempo de sinterização influenciaram no experimento.

- Por meio do tratamento estatístico realizado para a remoção de emulsão óleo/água a partir de membranas híbridas, foi possível observar que o modelo matemático não foi estatisticamente significativo, ao nível de confiança de 95%, caracterizando assim que as variáveis de entrada – percentagem de massa de argila e tempo de sinterização – não influenciaram na remoção de emulsão óleo/água.
- Os resultados das membranas híbridas foram semelhantes aos resultados das membranas poliméricas, nas condições estudadas, sendo obtidas remoções acima de 96% para todas as membranas.

## 6 SUGESTÕES

Com a proposta de aprimorar os estudos iniciados neste trabalho, sugere-se o aprofundamento nos seguintes itens:

- Estudar o controle dos poros da membrana.
- Testar novos valores das variáveis independentes (tempo e percentagem de argila).
- Realizar uma avaliação mecânica nas membranas.
- Testar revestimento nas membranas.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). (2016). **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=63482&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1358026715186>>. Acesso em: 29 de março de 2016.
- AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. **Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS)**. Chemical Engineering Research and Design, v. 90, p. 2186-2195, 2012.
- AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H. C. **Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties**. Materials Research, v. 7, n.4, p. 583-593, 2004.
- AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. **Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba**. Revista Matéria, v. 11, n. 1, p. 30 - 40, 2006.
- ARAÚJO, I. N.; SILVA, M.M.; SILVA, E.L.; OLIVEIRA, G.C.; RODRIGUES, M.G.F. **Estudo comparativo de argilas organofílicas preparada em laboratório e comercial**. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science (Developments in Clay Science)**. Ed. Elsevier, v. 1, 2006.
- BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. **Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo**. Scientia Plena, v. 5, n. 7, 2009.
- BRASKEM. **Folha de dados do polietileno de ultra alto peso molecular**. Revisão 6 (Mar/14). Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=96>>. Acesso em: 08 de agosto de 2016.
- CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 4.3, p. 21-28, 2009.
- CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação da argila organofílica verde-lodo visando sua aplicação na adsorção de derivados de petróleo**. 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção - EBA, Campina Grande - PB, 2008.
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Editora Artliber, 2ª Edição, São Paulo, 2007.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades**. Quim. Nova, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n° 430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: <  
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 29 de março de 2016.

COSTA, J. M. da. **Desenvolvimento de nanoestruturas adsorvente de argilas para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos do tipo BETX**. Dissertação de mestrado. Salvador, 100p., 2012.

CUNHA, R. S. S. **Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas**. Dissertação de mestrado. Campina Grande - PB, 101p., 2013.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese, caracterização estrutural e aplicação de argila organofílica na remoção de óleo lubrificante e óleo diesel no processo de adsorção em sistema de banho finito**. X Encontro Brasileiro sobre adsorção, São Paulo, 2014a.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; JUNIOR, A. L. P.; GOMES, N. D. DA S.; LEITE, R. C. N.; RODRIGUES, M. G. F.; CARVALHO, L. H. **Influence of bofe clay addition on the performance of sintered UHMWPE membranes for oil/water separation**. 2nd Brazilian Conference On Composite Materials – BCCM2, São José dos Campos, 2014b.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F.; LIMA, I. N. DE L.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. de. **Membranas Tubulares de PEUAPM para Separação de Emulsões Óleo/Água: Efeito da Adição de Argilas Organofílicas**. XIV Latin American Symposium on Polymers/XII Ibero American Congress on Polymers, Porto de Galinhas - PE, 2014c.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. **Obtenção e aplicação de argilas modificadas na capacidade de adsorção de efluente petrolífero**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis – SC, 2014d.

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. Natal-RN, 102p., 2002.

DEMARQUETTE, N. R.; CARASTAN, D. J.; VALERA, T. S. **Clay-containing styrenic compounds. In: Polymer Nanocomposite**. Research Advances, Editors S. Thomas, G. E. Zaikov, Nova Science Publishers, p. 327-378, 2008.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. **Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.

ELANCHEZHIAN, S.SD.; SIVASURIAN, N.; MEENAKSHI, S. **Recovery of oil from oil-in-water emulsion using biopolymers by adsorptive method**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 70, p. 399–407, 2014.

FERREIRA, F. C. M. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, 2007.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. 1ª Edição, Volume IV, Cap. IV, São Paulo, 1988.

GRIM, R. E.; **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill Book, 2ª Edição, New York, EUA, 1968.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de separação por membranas**. 1ª Edição, 180p, Ed. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

KOTAL, M. e BHOWMICK, A. K. **Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges**. Progress in Polymer Science, v. 51, p. 127–187, 2015.

LEAL, T. L. **Preparação e modificação de membranas tubulares de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) sinterizadas**. Tese de Doutorado. Campina Grande, 104p., 2007.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. **Surface area and pore texture of catalysts**. Catalysis Today, v. 41, p. 207-219, 1998.

MACEDO, V. **Tratamento de água de produção através de membranas e processos oxidativos avançados**. Dissertação de mestrado. Lorena - SP, 98p., 2009.

MAIA, D. F. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas para separação de óleo/água**. Tese de doutorado. Campina Grande - PB, 111p., 2006.

MAKINO, T.; MAEJIMA, Y.; AKAHANE, I.; KAMIYA, T.; TAKANO, H.; FUJITOMI, S.; IBARAKI, T.; KUNHIKRISHNAN, A.; BOLANE, N. **A practical soil washing method for use in a Cd-contaminated paddy field, with simple on-site wastewater treatment**. Geoderma, v. 270, p. 3–9, 2016.

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.

MEDEIROS, P. S. S.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Avaliação da permeabilidade de membranas microporosas de poliamida6/argila bentonítica para separação água-óleo**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 1, p. 28–37, 2014.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P.M.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; KIMINAMI, R.H.G.A.; FERREIRA, H.C. **Argilas Bentoníticas de Cubati**. Cerâmica, v. 55, p.163-169, 2009.

MOTA, J. D. **Modificação e caracterização de argila esmectita chocolate B visando seu uso no processo de tratamento de águas contaminadas por metais pesados**. Dissertação de mestrado. Campina Grande - PB, 93p., 2013.

MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests**. Brazilian Journal Of Petroleum And Gas, v. 5, p. 097-107, 2011.

MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. **Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis**. Applied Clay Science, v. 99, p. 237–245, 2014.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. P. N. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão**. Eng Sanit Ambient, v.18, n.1, p. 15-26, 2013.

MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. Tese de Doutorado. Curitiba, Paraná, 80p., 2007.

NOBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de. **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2, p. 84-90, 2011.

OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. **Performance of natural sodium clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water**. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 6, n. 4, p. 171-183, 2012.

OLIVEIRA, L. A.; BARBOSA, T. L. A.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. **Comparação e caracterização de argilas esmectitas organofílicas visando uma maior eficiência na remoção de óleo**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia - SP, 2016.

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

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

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

ROCHA, L. N.; BARBOSA, A. S.; MONTEIRO, G.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Influência do pH na remoção de corantes reativos utilizando argilas como adsorventes**. 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015.

RODRIGUES, M. G. F. **Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista**. Cerâmica, v. 49, n. 311, p. 146-150, 2003.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**, 2ª edição, Editora Cárita, Campinas – SP, 2009.

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

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, P. de S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. v. 1, 2ª Edição, Ed. Edgard Blücher, 1989.

SILVA, E. de M. **Obtenção e caracterização de filmes planos PEBDL/bentonita**. Dissertação de Mestrado. Campina Grande - PB, 100p., 2012.

SILVA, E. L da. **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água**. Dissertação de mestrado. Campina Grande – PB, 71p., 2014.

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

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

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 209, p. 172–184, 2014.

ZHOU, Y.; JIN, X.; LINB, H.; CHENA, Z. **Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater**. Chemical Engineering Journal, v. 166, p. 176–183, 2011.

JEONG, B. H.; HOEK, E. M. V.; YAN, Y.; SUBRAMANI, A.; HUANG, X.; HURWITZ, G.; GHOSH, A. K.; JAWOR, A. **Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes**. In: Journal of membrane science, v. 294, p. 1-7, 2007.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D. de; MELO, T. J. A. de. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**. Cerâmica, v. 52, p. 264-268, 2006.

Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents - Designation **ASTM F716–82 e ASTM F726–99**.

Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners – Designation **ASTM D 5890-95**.

Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents – Designation **ASTM D 7503-10**.

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

## ANEXO 1 - Valores dos fluxos da avaliação das membranas em sistema contínuo

A partir dos experimentos em sistema contínuo, foi possível obter os valores dos fluxos para cada membrana testada, seja pela permeação de água ou pela separação de emulsão óleo/água.

Tabela A1. Membrana 1% argila verde dura e 60 min no forno.

<b>Tempo Decorrido</b>	<b>Fluxo ÁGUA</b>	<b>Fluxo EMULSÃO</b>
<b>(min)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>
5	387,13806	371,4433
10	387,13806	371,4433
15	384,52227	360,9801
20	384,52227	360,9801
25	384,52227	360,9801
30	379,29067	366,2117
35	384,52227	366,2117
40	384,52227	366,2117
45	384,52227	366,2117
50	384,52227	366,2117
55	381,90647	366,2117
60	381,90647	366,2117

Tabela A2. Membrana 5% argila verde dura e 60 min no forno.

<b>Tempo Decorrido</b>	<b>Fluxo ÁGUA</b>	<b>Fluxo EMULSÃO</b>
<b>(min)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>
5	376,67487	376,6749
10	376,67487	376,6749
15	368,82748	374,0591
20	368,82748	374,0591
25	368,82748	374,0591
30	368,82748	374,0591
35	374,05908	374,0591
40	374,05908	374,0591
45	374,05908	374,0591
50	374,05908	374,0591
55	374,05908	374,0591
60	374,05908	374,0591

Tabela A3. Membrana 1% argila verde dura e 120 min no forno.

<b>Tempo Decorrido</b>	<b>Fluxo ÁGUA</b>	<b>Fluxo EMULSÃO</b>
<b>(min)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>
5	392,36966	374,0591
10	389,75386	374,0591
15	389,75386	368,8275
20	387,13806	368,8275
25	387,13806	368,8275
30	387,13806	371,4433
35	387,13806	368,8275
40	387,13806	368,8275
45	387,13806	368,8275
50	387,13806	371,4433
55	387,13806	371,4433
60	387,13806	371,4433

Tabela A4. Membrana 5% argila verde dura e 120 min no forno.

<b>Tempo Decorrido</b>	<b>Fluxo ÁGUA</b>	<b>Fluxo EMULSÃO</b>
<b>(min)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>
5	381,90647	374,0591
10	381,90647	371,4433
15	376,67487	368,8275
20	371,44328	368,8275
25	371,44328	371,4433
30	371,44328	368,8275
35	376,67487	368,8275
40	376,67487	368,8275
45	376,67487	371,4433
50	376,67487	368,8275
55	376,67487	368,8275
60	376,67487	368,8275

Tabela A5. Membrana 3% argila verde dura e 90 min no forno (1).

<b>Tempo Decorrido</b>	<b>Fluxo ÁGUA</b>	<b>Fluxo EMULSÃO</b>
<b>(min)</b>	<b>(m<sup>3</sup>dia m<sup>2</sup>)</b>	<b>(m<sup>3</sup>dia m<sup>2</sup>)</b>
5	379,29067	371,4433
10	374,05908	366,2117
15	374,05908	366,2117
20	374,05908	366,2117
25	374,05908	366,2117
30	374,05908	366,2117
35	374,05908	368,8275
40	376,67487	368,8275
45	376,67487	368,8275
50	374,05908	368,8275
55	376,67487	368,8275
60	376,67487	368,8275

Tabela A6. Membrana 3% argila verde dura e 90 min no forno (2).

<b>Tempo Decorrido</b>	<b>Fluxo ÁGUA</b>	<b>Fluxo EMULSÃO</b>
<b>(min)</b>	<b>(m<sup>3</sup>dia m<sup>2</sup>)</b>	<b>(m<sup>3</sup>dia m<sup>2</sup>)</b>
5	379,29067	374,0591
10	376,67487	374,0591
15	371,44328	371,4433
20	371,44328	371,4433
25	371,44328	371,4433
30	371,44328	371,4433
35	371,44328	371,4433
40	371,44328	371,4433
45	371,44328	371,4433
50	371,44328	371,4433
55	371,44328	368,8275
60	371,44328	368,8275

Tabela A7. Membrana 3% argila verde dura e 90 min no forno (3).

<b>Tempo Decorrido</b>	<b>Fluxo AGUA</b>	<b>Fluxo EMULSAO</b>
<b>(min)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>
5	376,67487	371,4433
10	371,44328	368,8275
15	368,82748	368,8275
20	368,82748	368,8275
25	368,82748	368,8275
30	371,44328	368,8275
35	371,44328	368,8275
40	371,44328	368,8275
45	371,44328	368,8275
50	371,44328	368,8275
55	371,44328	368,8275
60	371,44328	368,8275

Tabela A8. Membrana 100% PEUAPM e 60 min no forno.

<b>Tempo Decorrido</b>	<b>Fluxo ÁGUA</b>	<b>Fluxo EMULSÃO</b>
<b>(min)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>
5	374,05908	374,0591
10	371,44328	374,0591
15	368,82748	371,4433
20	368,82748	371,4433
25	371,44328	371,4433
30	371,44328	371,4433
35	371,44328	371,4433
40	368,82748	371,4433
45	368,82748	371,4433
50	371,44328	371,4433
55	371,44328	371,4433
60	371,44328	371,4433

Tabela A9. Membrana 100% PEUAPM e 90 min no forno.

<b>Tempo Decorrido</b>	<b>Fluxo ÁGUA</b>	<b>Fluxo EMULSÃO</b>
<b>(min)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>
5	376,67487	374,0591
10	374,05908	374,0591
15	374,05908	371,4433
20	374,05908	376,6749
25	371,44328	376,6749
30	371,44328	371,4433
35	371,44328	371,4433
40	371,44328	371,4433
45	371,44328	371,4433
50	371,44328	371,4433
55	371,44328	371,4433
60	371,44328	371,4433

Tabela A10. Membrana 100% PEUAPM e 120 min no forno.

<b>Tempo Decorrido</b>	<b>Fluxo ÁGUA</b>	<b>Fluxo EMULSÃO</b>
<b>(min)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>	<b>(m<sup>3</sup>/dia m<sup>2</sup>)</b>
5	389,75386	381,9065
10	387,13806	381,9065
15	387,13806	376,6749
20	384,52227	376,6749
25	384,52227	376,6749
30	381,90647	376,6749
35	381,90647	376,6749
40	381,90647	376,6749
45	381,90647	376,6749
50	379,29067	379,2907
55	381,90647	379,2907
60	379,29067	379,2907