



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA BSN 02 COM
SURFACTANTE GENAMIN PARA USO NA REMOÇÃO DE
ÓLEO EM SISTEMA DE BANHO FINITO**

IWALISSON NICOLAU DE ARAÚJO



CAMPINA GRANDE - PB
DEZEMBRO/2013

IWALISSON NICOLAU DE ARAÚJO



**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA BSN 02 COM SURFACTANTE GENAMIN
PARA USO NA REMOÇÃO DE ÓLEO EM SISTEMA DE BANHO FINITO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

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

CAMPINA GRANDE – PB
DEZEMBRO/2013



IWALISSON NICOLAU DE ARAÚJO



MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA BSN 02 COM SURFACTANTE GENAMIN
PARA USO NA REMOÇÃO DE ÓLEO EM SISTEMA DE BANHO FINITO

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Campina Grande como requisito para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

- A663m Araújo, Iwalisson Nicolau de.
Modificação química da argila BSN 02 com Surfactante Genamin para uso na remoção de óleo em sistema de banho finito / Iwalisson Nicolau de Araújo. – Campina Grande, 2013.
78 f. : il. Color.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
- "Orientação: Prof^º. Dr^º. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".
- Referências.
1. Argila Organofílica. 2. Adsorção. 3. Remoção de Óleo. 4. Argila BSN 02. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

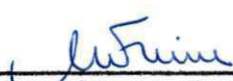
CDU 668.9(043)

IWALISSON NICOLAU DE ARAÚJO


**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA BSN 02 COM SURFACTANTE
GENAMIN PARA USO NA REMOÇÃO DE ÓLEO EM SISTEMA DE BANHO
FINITO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA EM: 30 / 12 / 2013

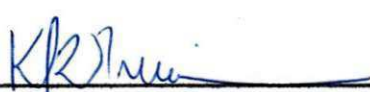
EXAMINADORES:



Prof.ª. Dr.ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora (UAEQ – UFCG)



Prof.ª. Dr.ª Lígia Maria Ribeiro Lima
Examinadora Externa (DESA – UEPB)



Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
Examinador Externo (UAEMa - UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB
DEZEMBRO/2013

Dedico este trabalho aos meus pais, Inácio e Zeneide, por todo amor e apoio, aos meus irmãos, Irenilson e Zuíla, pelo carinho e incentivo. Obrigado por tornarem possível a conclusão de mais essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que demonstra dia-após-dia a sua fidelidade para comigo, concretizando tudo aquilo que necessito para honrar e glorificar o seu nome através da minha vida.

Aos meus pais e irmãos, por desde muito cedo estarem me acompanhando e junto comigo subindo cada degrau rumo ao sucesso profissional.

À Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues pelo o apoio, incentivo e orientação concedida na realização deste trabalho. Agradeço ainda a oportunidade, a paciência, a compreensão e o estímulo, que me foram dados durante todo o curso.

Aos Professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química e a coordenação do programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos e pelo apoio.

À Maricé, secretária da pós-graduação em Engenharia Química, pela amizade e atenção dedicada desde o início do curso.

A Elaine Lopes, Rochélia e Guilherme, pelo companheirismo, auxílio nos experimentos e colaboração nas discussões dos resultados. Serei eternamente grato a vocês.

Aos amigos, Wellington Siqueira, Liliane Andrade, Joseane Mota, Mariaugusta, Everton Ranny, Vanderley, Carlos, Aline Cadigena, Rômulo Charles, Marcílio Máximo, Janaína Nogueira, Solange Freire e a todos que compõem o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, pelos momentos vivenciados e pela troca de conhecimentos.

Aos meus colegas de trabalho da TESS em especial, a Márcio Aristóteles e Emília Maria, pela amizade, compreensão e atenção nos momentos em que mais

precisei. Obrigado por tornar possível alcançar mais um degrau importante na minha carreira profissional.

Aos irmãos em Cristo que fazem parte da Igreja Evangélica Congregacional Conservadora das Malvinas, por estarem sempre em oração pela minha vida e estudos.

Enfim, a todos que contribuíram e me apoiaram, de forma direta ou indireta, na realização desse trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

**“Deus é quem me reveste de força
e aperfeiçoa o meu caminho”.**

Salmos 18:32

PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO MESTRADO

ARAÚJO, I.N.; OLIVEIRA, G.C.; CUNHA, S.S; RODRIGUES, M.G.F SYNTHESYS AND CHARACTERIZATION OF ORGANOCCLAY FOR USE IN THE PROCESS OF OIL/WATER SEPARATION. XV International Clay Conference, 2013.

ARAÚJO, I.N., SILVA, E.L., SILVA, M.M., RODRIGUES, M.G.F. ESTUDO COMPARATIVO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PREPARADAS EM LABORATÓRIO E COMERCIAL. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

SILVA, E. L., OLIVEIRA, G. C., CUNHA, R.S.S., ARAÚJO, I.N., RODRIGUES, M. G. F. UTILIZAÇÃO DA ARGILA SÓDICA (BSN 01) ORGANOFÍLICA NA REMOÇÃO ÓLEO/ÁGUA EM SISTEMA DE BANHO FINITO. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

SILVA, J.V. do N., PATRÍCIO, A.C.L., ARAÚJO, I.N.; RODRIGUES M.G.F., AVALIAÇÃO DE ARGILA DO TIPO CHOCOFOFE NA ADSORÇÃO DE CÁDMIO EM SISTEMA DE BANHO FINITO. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

SILVA, E. L., ARAÚJO, I.N, RODRIGUES M.G.F. ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS MONOCATIÔNICA E POLICATIÔNICA E SEUS EFEITOS DE ADSORÇÃO EM COMPOSTOS ORGÂNICOS. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 6º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2014.

RESUMO

A argila tem sido um material cada vez mais usado em diversos segmentos industriais devido a sua alta disponibilidade na natureza e propriedades físico-químicas. Dentre elas, destaca-se a tecnologia da remoção de efluentes contendo emulsões óleo/água, propriedade essa adquirida quando se modifica quimicamente a sua estrutura, aumentando o seu potencial na adsorção de solventes orgânicos. Este estudo se propõe caracterizar e avaliar o uso do adsorvente (argila organofílica) no processo de separação de óleo emulsionado em água. Este trabalho foi realizado em duas etapas, para a primeira etapa foi realizada a organofilização e caracterização da argila BSN 02. O método de preparação da argila organofílica foi realizado através da substituição dos cátions (Na^+) interlamelares da argila por cátions orgânicos (quaternários de amônio). As caracterizações realizadas foram: Difração de Raios X, Adsorção Física de N_2 (BET), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Capacidade de Adsorção em Solventes Orgânicos e Testes de Inchamento de Foster. A segunda etapa deste trabalho teve como finalidade avaliar quanto à sua capacidade de remoção (q_{eq}) e seu percentual de remoção total de óleo (%Rem) presentes no efluente sintético, através de um sistema de banho finito. Os ensaios foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial 2^2 com 3 experimentos no ponto central, onde serão avaliadas duas variáveis de entrada: concentração inicial de óleo (100, 300 e 500 ppm) e agitação mecânica (100, 200 e 300 rpm). Os resultados obtidos nos ensaios de Difração de Raios X e de Infravermelho revelaram que o sal quaternário de amônio (Genamin) foi intercalado na argila BSN 02 natural. Os testes de capacidade de adsorção e Inchamento de Foster comprovaram melhor resultado na argila organofílica em relação à argila na sua forma natural, independente do solvente orgânico utilizado, indicando a efetiva afinidade com solventes orgânicos. Valores superiores a 90% de remoção emulsão óleo/água foram atingidos, indicando que a argila BSN 02 tratada com Genamin, é uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos.

Palavras-chave: Argila organofílica; Adsorção; Remoção de óleo; Argila BSN 02.

ABSTRACT

The clay materials has been an increasingly used in various industries because of its high availability in nature and physicochemical properties. Among them, there is the technology of removal of wastewater containing oil / water emulsions, acquired this property when chemically modifies its structure, increasing its potential in the adsorption of organic solvents. This study aims to characterize and evaluate the use of adsorbent (organoclay) in the process of separation of emulsified oil in water. This work was carried out in two steps, the first step was to have made the organophilization and characterization of BSN 02 clay. The method of preparation of the organoclay was performed by replacing the cations (Na^+) for clay interlayer organic cations (quaternary ammonium). The characterizations were performed: X-Ray Diffraction, Physical Adsorption of N_2 (BET), X-Ray Spectroscopy Energy Dispersive (EDX), Cation Exchange Capacity (CEC), infrared spectroscopy (FTIR), adsorption capacity in organic solvents and Swell Foster Tests. The second step of this study was to evaluate for their ability to remove (q_{eq}) and its percentage of the total oil removal (% Rem) present in synthetic sewage through a system of finite bath. The assays were performed according to a factorial experimental design 2^2 with 3 experiments at the center point, which will be evaluated two input variables: initial concentration of oil (100, 300 and 500 ppm) and mechanical stirring (100, 200 and 300 rpm). The test results obtained from X-ray Diffraction and Infrared revealed that the quaternary ammonium salt (Genamin) was intercalated into the clay nature BSN 02. Tests for adsorption capacity and swelling Foster proved best result in organoclay in relation to the clay in its natural form, independent of the organic solvent used, indicating the effective affinity with organic solvents. Values greater than 90% removal of oil / water emulsion were achieved indicating that the clay BSN 02 treated with Genamin is an alternative to treatment of oily wastewater.

Keywords: Organoclay; Adsorption; Removal oil; BSN 02 clay.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

QUADRO 1: Trabalhos do LABNOV publicados em revista.....	27
FIGURA 1: de SiO_4 ; (b) Folha de tetraedros (os tetraedros de SiO_4 associam-se em arranjos hexagonais); (c) Octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; (d) Folha de octaedros.....	29
FIGURA 2: Estrutura dos argilominerais com camadas (a) 1:1 e (b) 2:1.....	30
FIGURA 3: Estrutura dos filossilicatos 2:1.....	31
FIGURA 4: Esquema de procedimento de obtenção de argilas organofílicas: (a) Estrutura da argila policatiônica; (b) Estrutura da argila monocatiônica; (c) Estrutura da argila organofílica.....	35
FIGURA 5: Fluxograma das fases que constituem este trabalho de dissertação.....	36
FIGURA 6: Fluxograma das etapas de preparação da argila organofílica.....	38
FIGURA 7: Comportamento da argila BSN 02: (a) Hidrofílica e (b) Organofílica.....	39
FIGURA 8: Agitador de alta rotação.....	46
FIGURA 9: Difractogramas da argila BSN-02 natural e modificada quimicamente (organofílica).....	50
FIGURA 10: Isoterma de Adsorção da argila BSN 02 natural.....	53
FIGURA 11: Espectro na região do infravermelho da argila BSN 02 natural e modificada quimicamente (organofílica).....	56
FIGURA 12: Capacidade de adsorção da argila BSN 02 em gasolina, diesel e querosene.....	57
FIGURA 13: Inchamento de Foster utilizando a argila BSN 02 modificada quimicamente (organofílica).....	59
FIGURA 14: Superfície de Resposta ($\%Rem$) para a interação Co x Am na remoção de óleo.....	62
FIGURA 15: Superfície de Resposta (q_{eq}) para a interação $C_0 \times A_m$ da argila BSN 02 na remoção de óleo.....	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Fontes de descartes oleosos.....	23
TABELA 2: Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster.....	45
TABELA 3: Matriz dos experimentos do banho finito.....	47
TABELA 4: Resultados das análises de DRX referentes à argila BSN 02: natural e modificada quimicamente (organofílica).....	51
TABELA 5: Resultados das análises de DRX referentes às argilas: BSN 01, BSN 02, BSN 03 e BSN 04 natural e modificada quimicamente (organofílica).....	52
TABELA 6: Medidas de superfície da argila BSN 02.....	53
TABELA 7: Constituição química da argila BSN 02.....	54
TABELA 8: Capacidade de troca de cátions da argila BSN-02 natural.....	55
TABELA 9: Capacidade de troca de cátions das argilas BSN 01, BSN 02, BSN 03 e BSN 04 natural.....	55
TABELA 10: Capacidade de adsorção das argilas BSN 01, BSN 02, BSN 03 e BSN 04 natural e organofílica em gasolina, querosene e diesel.....	58
TABELA 11: Inchamento de Foster das argilas BSN 01, BSN 02, BSN 03 e BSN 04 organofílica com e sem agitação nos solventes gasolina, querosene e diesel.....	60
TABELA 12: Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com 3 pontos centrais para a argila BSN 02 natural.....	60
TABELA 13: Análise de Variância (ANOVA) para percentagem de remoção de óleo lubrificante referente à argila BSN 02.....	61
TABELA 14: Análise de Variância (ANOVA) para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio.....	63

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

AIPEIA	Associação Internacional para o Estudo das Argilas
ANOVA	Análise de Variância
Am	Amostra
Al ³⁺	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BSN 01	Betonita Sódica Natural 01
BSN 02	Betonita Sódica Natural 02
BSN 03	Betonita Sódica Natural 03
BSN 04	Betonita Sódica Natural 04
°C	Grau Celsius
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
C	Concentração Final
C _o	Concentração Inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
d ₀₀₁	Distância basal entre os planos
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva
EUA	Estados Unidos da América
Fe	Ferro
Fe ²⁺	Íon Ferro (II)
Fe ³⁺	Íon Ferro (III)
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
G	Gramas
H	Hora
HCl	Ácido Clorídrico
IF	Inchamento de Foster
KBr	Brometo de Potássio

KV	Kilo-volt
L	Litro
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LMPSol	Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos
mA	Miliampère
Mg	Magnésio
Meq	Miliequivalente
Min	Minutos
mL	Militro
Mm	Milímetros
N ₂	Nitrogênio
NH ₃	Amônia
Na ⁺	Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
Nm	Nanômetros
Ppm	Partes por milhão
q_{eq}	Quantidade de Solute Adsorvido por Unidade de Massa
Rpm	Rotação por minuto
S	Segundos
Si ⁺	Silício
SiO ₂	Dióxido de Silício
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
µm	Micrômetro
%	Porcentagem
%Rem	Percentual de Remoção Útil

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	17
1.2	JUSTIFICATIVA.....	18
1.3	OBJETIVOS.....	19
1.3.1	<i>Geral</i>	19
1.3.2	<i>Específicos</i>	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	ÓLEOS.....	20
2.1.1	<i>Definição</i>	20
2.1.2	<i>Tipos de Óleos</i>	20
2.1.3	<i>Formas de Óleo</i>	22
2.2	ÁGUA PRODUZIDA.....	24
2.3	ADSORÇÃO.....	25
2.4	USO DE ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA.....	26
2.5	ARGILA E ARGILOMINERAIS.....	28
2.6	ARGILAS BENTONÍICAS.....	30
2.6.1	<i>Classificação das Bentonitas</i>	32
2.7	ARGILAS ORGANOFÍLICAS.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1	MATERIAIS.....	37
3.2	MÉTODOS.....	37
3.2.1	<i>Preparação de argila Organofílica</i>	37
3.2.1.1	<i>Etapas de preparação da argila organofílica</i>	37
3.2.2	<i>Caracterização das Argilas</i>	40
3.2.2.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	40
3.2.2.2	<i>Adsorção Física de N₂ (Método de BET)</i>	41
3.2.2.3	<i>Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)</i>	42
3.2.2.4	<i>Capacidade de Troca de Cátions (CTC)</i>	42
3.2.2.5	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	43
3.2.2.6	<i>Capacidade de Adsorção</i>	44
3.2.2.7	<i>Inchamento de Foster</i>	44

3.2.3	<i>Preparação das emulsões óleo/água</i>	45
3.2.4	<i>Planejamento Experimental: Banho Finito</i>	46
3.2.5	<i>Realização de Ensaio de Banho Finito (Teste de Adsorção)</i>	47
3.2.6	<i>Determinação do teor de óleo e graxa</i>	47
3.2.6.1	Método do Clorofórmio	47
3.2.6.1.1	Procedimento da Técnica	48
3.2.6.1.2	Percentagem de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq})	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	CARACTERIZAÇÃO	50
4.1.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	50
4.1.2	<i>Adsorção Física de N₂ (Método de BET)</i>	53
4.1.3	<i>Análise Química por Espectrofotometria de raios X por Energia</i> <i>Dispersiva (EDX)</i>	54
4.1.4	<i>Capacidade de Troca de Cátions (CTC)</i>	55
4.1.5	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	56
4.1.6	<i>Capacidade de Adsorção</i>	57
4.1.7	<i>Inchamento de Foster</i>	59
4.2	PERCENTUAL E CAPACIDADE DE REMOÇÃO	60
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	61
5	CONCLUSÕES	65
6	SUGESTÕES	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

1.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

Ao longo dos anos, a fauna e a flora tem sido os mais afetados com o crescimento industrial, devido à exploração dos recursos naturais e geração de resíduos nos mais diversos segmentos industriais como metálica, cerâmica, plástica, mineral, siderúrgicos e petrolíferos. Tal fato resultou no aumento da produção de resíduos poluentes dispostos no meio ambiente (MAITI *et al.*, 2011).

A presença de compostos orgânicos e inorgânicos como contaminantes no meio ambiente é de grande preocupação, como por exemplo, na indústria petrolífera, onde a produção de derivados gera grandes volumes de efluentes (também denominada água de produção) e muita das vezes é lançada ao meio ambiente de forma inadequada, prejudicando os corpos aquáticos (YURI *et al.*, 2010).

Os limites para descarte de vários poluentes denominados prioritários, já estão estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores e reguladores. Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente, a resolução 430/2011 estabelece como limite de 20 mg.L⁻¹ de óleos e graxas na água produzida o descarte em corpos receptores. Já para descarte em plataformas marítimas de petróleo aplica-se a Resolução 393/2007, que regulamenta a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg.L⁻¹, com valor máximo diário de 42 mg.L⁻¹ (CONAMA, 2011). Mesmo com essas leis vigentes, o número de áreas contaminadas tem aumentado ao longo dos anos no Brasil, como por exemplo, no estado de São Paulo, segundo os relatórios anuais de qualidade da água do Estado de São Paulo (CETESB, 2008).

Assim, as indústrias de petróleo têm buscado cada vez mais novas tecnologias para melhorar a qualidade do seu efluente, apesar de já terem equipamentos e processos de separação óleo/água consagrados, através de tratamentos físicos como coalescedores, sedimentadores por gravidade e tanques de decantação; biológicos: lodos ativados de aeração biológica, filtros biológicos. Porém, devido ao seu alto custo e ineficiência na redução do teor de óleos, muitas destas tecnologias não tem recebido muito destaque nas indústrias petrolíferas (NORDVIK, 1996; OWENS e LEE, 2007).

1.2 JUSTIFICATIVA

Pesquisas voltadas para o desenvolvimento de adsorventes alternativos e de baixo custo têm se intensificado ao longo dos anos. Devido a sua disponibilidade local, materiais naturais como o bagaço de vegetais, a lama vermelha, carvão ativado e argilas, tem sido alvo de pesquisas, com o objetivo de avaliar o potencial de remoção de efluentes oleosos em água (RATOLA *et al.*, 2003; SARKAR *et al.*, 2006; SRIVASTAVA *et al.*, 2006). Características como alto poder de adsorção e elevada disponibilidade na natureza, tem consolidado as argilas como uma tecnologia bastante promissora no tratamento de efluentes (BERTAGNOLLI *et al.*, 2009). A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas (MOTA, 2010).

A modificação química da argila com sais quaternários de amônio permite remover de maneira eficiente, compostos orgânicos de baixa solubilidade na água como óleos. Apesar de existirem outros tipos de adsorventes para removerem a maioria dos poluentes, alguns são suscetíveis à obstrução dos poros na sua estrutura causada por hidrocarbonetos grandes. Por esse motivo, as argilas quimicamente modificadas são utilizadas para remoção de óleo (ALTHER, 2002^A; SILVA *et al.*, 2011).

Estudos vêm sendo desenvolvidos utilizando as argilas como processo alternativo na separação óleo/água, dentre estas as que vêm mostrando resultados promissores são as do grupo esmectita, que é o nome de um grupo de aluminossilicatos que possui como principal argilomineral a montmorilonita (DNPM, 2001).

Diante do que foi exposto anteriormente, a proposta deste trabalho é sintetizar argila organofílica a partir de uma argila esmectítica natural denominada BSN 02, avaliar suas propriedades e seus potenciais no processo de remoção de óleo em um sistema de emulsão óleo/água. Para esta finalidade foi utilizado um sistema de banho finito em escala de laboratório, visando contribuir no desenvolvimento da área em estudo e conseqüentemente na preservação do meio ambiente.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Geral

O objetivo deste trabalho é sintetizar argila organofílica, preparada a partir da argila esmectítica natural BSN-02 e avaliar, em escala de laboratório, o seu desempenho como adsorvente no processo de separação em emulsão óleo/água.

1.3.2 Específicos

- Modificar quimicamente a argila natural BSN 02, com o sal quaternário de amônio, cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin).
- Caracterizar as argilas BSN 02, natural e organofilizada através das técnicas: Espectroscopia Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Adsorção Física de N₂ (método BET), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e Capacidade de adsorção (q_{eq}).
- Avaliar o grau de expansão da argila BSN 02 organofílica, através do Teste de Inchamento de Foster em diferentes solventes, tais como, gasolina, querosene e diesel.
- Testar a eficiência de adsorção das argilas organofílicas em ensaio de banho finito em emulsões óleo/água sintéticas (100, 300 e 500 ppm) e determinar o teor de óleo das soluções após o contato com os adsorventes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS

2.1.1 Definição

Em linhas gerais, o óleo é uma substância líquida, viscosa não solúvel em água (hidrofóbica), mas solúvel em outros óleos (lipofílicas), entretanto, quimicamente, a definição de “óleo” é um tanto quanto abrangente e pouco específica.

Ekins, Vanner e Firebrace (2007) definem óleo como uma substância composta por vários hidrocarbonetos, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, naftaleno e poliaromáticos.

2.1.2 Tipos de Óleos

É possível encontrar diferentes classificações de óleo, variando desde óleos de motor e lubrificantes (API, SAE, ASTM) até óleos essenciais como as de origem animal e vegetal. Segundo Alther (2002^B), os óleos podem ser classificados em:

- a) Óleo mineral: são hidrocarbonetos betuminosos. É um líquido viscoso insolúvel em água, mas solúvel em álcool ou éter. É inflamável.
- b) Petróleo: pode ser dividido em óleos crus e óleos refinados. É constituído basicamente de hidrocarbonetos com vários arranjos moleculares. É composto pelas fases: gasosa, líquida e sólida. Entre as mais diversas aplicações destaca-se a utilização como combustível, lubrificante, em tintas e para resfriamento. Sua consistência varia de muito fina e leve até bastante viscoso e pesado.

De acordo com a EPA (Estados Unidos, 2009), os óleos crus podem ser classificados da seguinte forma:

- Classe A: Óleos voláteis leves – são poucos viscosos, geralmente transparentes, dispersam rapidamente em superfícies sólidas ou líquidas, possuem forte odor. Não tendem a aderir em superfícies. Podem ser

altamente tóxicos para seres humanos e animais. Óleos crus leves de maior qualidade estão incluídos nesta classe.

- Classe B: Óleos não pegajosos – estes óleos possuem um toque oleoso. São menos tóxicos e aderem mais firmemente em superfícies do que os óleos da classe A. Nessa categoria estão as parafinas médias e pesadas.
- Classe C: Óleos pesados e pegajosos – são tipicamente viscosos, pegajosos e coloração escura (marrom ou preto). A densidade destes óleos pode estar próxima à densidade da água e estes geralmente afundam. Esta classe engloba o residual de óleos combustíveis crus médios e pesados.
- Classe D: Óleos não fluidos – são relativamente atóxicos e geralmente apresentam coloração marrom ou preta. Engloba óleos crus pesados e parafinas de cadeia longa entre outros.

Os derivados de petróleo refinados, de acordo com a EPA, podem ser subdivididos em:

- Gasolina: material de baixo peso molecular, pouco viscoso e altamente volátil. Inflamável e tóxico, mas pode ser biodegradado.
- Querosene: material de baixo peso molecular e pouco viscoso. Facilmente dispersável, mas persistente no ambiente.
- Óleo combustível No. 2: baixo peso molecular e pouco viscoso. Não é volátil nem facilmente emulsificável e é relativamente pouco persistente no ambiente.
- Óleo combustível No. 4: médio peso molecular e pouco viscoso. Baixa volatilidade e *flash point* moderado. Relativamente persistente no ambiente.
- Óleo combustível No. 5 (*Bunker B*): médio a alto peso molecular com baixa volatilidade e *flash point* moderado. Dificilmente dispersável.
- Óleo combustível No. 6 (*Bunker C*): alto peso molecular, altamente viscoso e requer pré-aquecimento do óleo para o uso. Pode ser mais pesado do que a água. Pode empelotar ou formar emulsões. Baixa volatilidade e *flash point* moderado.

- Óleo lubrificante: médio peso molecular e pouco viscoso. Baixa volatilidade e *flash point* moderado. Persistente no ambiente.
- Óleo sintético: Uma forma de óleo sintético é produzida através do processo de *Fischer Tropsch*, que consiste em transformar a partir de gás de síntese (CO e H₂) em óleo, permitindo assim maior controle na sua composição.
- Óleo animal: difere das gorduras animais apenas por serem líquidos ao invés de sólidos. Pode ser obtido ao se ferver o tecido dos animais resultando em uma capa de óleo na superfície do líquido fervente.
- Óleo vegetal: são derivados de sementes ou folhas como soja, azeitonas, jojoba entre outras plantas. Geralmente sua aplicação é gastronômica, entretanto, uma subcategoria especial, os óleos essenciais são também utilizados em fragrâncias e cosméticos.

2.1.3 Formas de Óleo

O óleo presente na água descartada pode apresentar-se basicamente de três formas: óleo livre, emulsões instáveis e estáveis de óleo em água (emulsões). O óleo livre é aquele que corresponde a uma fase visivelmente distinta da fase aquosa, ou seja, ele não se mistura com a água, e pela sua densidade aparece flutuando na superfície da água como gotículas em suspensão, sendo facilmente identificável na água oleosa. Já o óleo emulsionado se encontra tão "intimidantemente" misturado e estabilizado na água que a sua presença não pode ser perceptível a olho nu (CUNHA, 2013).

De acordo com Alther (2008) e mencionado por Mota (2010), o óleo encontrado em águas contaminadas, pode ser subdividido em 5 formas:

- Óleo Livre: rapidamente flota para a superfície em condições calmas. É representada por dispersões grosseiras, com gotas de diâmetro superior a 150 µm.
- Óleo mecanicamente emulsionado, que consiste de finas gotículas de óleo, variando no seu tamanho entre microns até milímetros. Estas gotículas são estabilizadas eletrostaticamente sem a influência de surfactantes.

- Emulsões estabilizadas quimicamente possuem agentes superficiais ativos que aumentam a estabilidade da emulsão, devido á interação entre a superfície água-óleo. A cor da água contaminada geralmente é branca.
- Óleos quimicamente emulsificados ou dissolvidos que incluem óleos de gotículas muito finas (0,5 micron de diâmetro), benzeno e fenóis.
- Sólidos “oil-wet” (embebidos em óleo), que consistem de óleos que aderem a sedimentos, metais ou outro tipo de material particulado presente no efluente.

Grandes quantidades de tais resíduos líquidos na forma de óleo em água são gerados em emulsões industriais de processo como petroquímica, metalurgia e transportes industriais e são introduzidos de forma indevida nos corpos d’água (ZHOU *et al.*, 2008).

Silva (2003) revela algumas fontes de descarte oleosos, além de citar as respectivas indústrias geradoras e a natureza dos efluentes, estes dados estão apresentados na Tabela 1:

Tabela 1: Fontes de descartes oleosos.

FONTES DE DESCARTES OLEOSOS	INDÚSTRIAS	NATUREZA
Limpadores alcalinos/ácidos	Fabricação de metal, ferro e aço, acabamento de metal, lavanderias industriais	Normalmente altamente emulsionado devido aos surfactantes; difícil de tratar
Lavagens de chão	Todas as indústrias	Misturas de vários tipos de óleos derramados dos fluidos hidráulicos e dos equipamentos de corte; pode estar presente tanto livre como em emulsões estáveis.
Refrigeração de máquinas	Fabricação de metais	Normalmente emulsionado e de difícil tratamento
Petróleo da lavagem de navios-tanque, perfuração, derramamentos, outros processos	Refinamento de petróleo, perfuração de poços	Ambas as formas, óleo livre ou emulsionado; várias dificuldades de tratamento

Fonte: SILVA (2003).

De acordo com as diversas fontes de descartes oleosos ilustrados na Tabela 1, a poluição por petróleo geralmente pode contaminar a água de 2 formas: como óleo livre e como óleo emulsionado. O óleo livre não é grande problema, já que pode ser removido prontamente por dispositivos de separação mecânica que usam a força gravitacional como força motriz. No entanto, o óleo emulsionado coloca uma problemática real, devido a sua estabilidade na fase aquosa (SANTANDER, RODRIGUES e RUBIO, 2011).

2.2 ÁGUA PRODUZIDA

O termo água produzida é usada a toda água de produção junto com óleo, seja ela proveniente da formação geológica (água de formação) ou água de injeção. Ela é salina (salmoura) e contém sólidos dispersos, por exemplo, areia, argila, lodo, gipsita, com teores de sais variando de 15.000 a 300.000 mg.L⁻¹ (OLIVEIRA, 2009).

A água produzida é o maior fluxo de resíduos gerados nas indústrias de petróleo e gás. É uma mistura de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos como fenóis, sulfetos, amônia, cianetos, compostos nitrogenados e metais pesados, que vão depender das características e profundidade do campo produtor de óleo e nas diversas etapas de extração do petróleo. Seu tratamento se dá por meio de métodos físicos, químicos, biológicos, dependendo da forma que se apresentar na solução aquosa, ou seja, livre, disperso, emulsificado e solubilizado (AHMADUN *et al.*, 2009; GONZÁLEZ *et al.*, 1988).

Devido ao volume crescente de resíduos em todo o mundo, o resultado e o efeito de descarga de água produzida no ambiente tem tornado, ultimamente, um problema significativo de grande preocupação ambiental. E diante desse cenário, pesquisas voltadas para o desenvolvimento de adsorventes alternativos, têm se intensificado nos últimos anos. E como resultados, as argilas tem chamado a atenção como materiais bastante promissores no tratamento de descartes oleosos solúveis em água (MOAZED *et al.*, 2005; RODRIGUES, 2009).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, em suas superfícies, determinadas substâncias existentes em solução líquidas ou gasosas (GOMIDE, 1988).

Gregg e Sing (1982) definem adsorção como sendo o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido a um não balanceamento de forças, tendo como principais elementos o fluido (que quando em contato com o adsorvente é chamado de adsorvivo); a superfície (normalmente um sólido poroso), na qual se dará o fenômeno de adsorção (adsorvente); e por fim, os componentes retidos pelo adsorvente, denominado de adsorbato.

Essa interação entre adsorbato e a superfície do adsorvente, segundo Ruthven (1984), resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido. Conforme a natureza das forças de ligação envolvidas, a adsorção pode ser classificada em: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

Na adsorção física, os efeitos atrativos que ocorrem entre as moléculas do meio e do sólido são relativamente fracos, do tipo intermolecular, envolvendo principalmente as forças de Van der Waals. Camadas mononucleares podem ser formadas e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Já na adsorção química, a interação entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente é muito mais intensa, quase tão forte, quanto à de uma ligação química. Isso porque na quimissorção ocorre uma transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, formando uma ligação química entre adsorvente e adsorbato. Neste caso, apenas uma única camada molecular adsorvida é formada (monocamada ou camada mononuclear) e as forças de adsorção diminuem à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; FOUST *et al.*, 1982).

2.4 USO DE ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA

A adsorção tem sido usada extensivamente para a remoção de micro poluentes orgânicos e inorgânicos solubilizados em água. Há muitos adsorventes em uso, sendo o carvão ativado o mais amplamente utilizado para a remoção de uma variedade de compostos orgânicos solubilizados em água (JUANG *et al.*, 2008).

Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (RUTHVEN, 1984). Embora alguns destes materiais possuam uma grande capacidade de adsorção de poluentes da água, seu uso generalizado é limitado devido ao seu alto custo (AHMARUZZAMAN, 2008).

Por esta razão, adsorventes naturais de baixo custo têm sido desenvolvidos em laboratório ao longo dos anos, a fim de substituir o carvão ativado na separação óleo/água (AHMMARUZZAMAN e SHARMA, 2005; TOR *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2004; ALTHER, 2008; LEE e TIWARI, 2012).

As argilas têm sido amplamente utilizadas numa variedade de aplicações devido à sua elevada capacidade de troca catiônica, área superficial específica e conseqüentemente forte capacidade de adsorção (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2007). Quando modificadas com íons orgânicos, as argilas organofílicas são utilizadas no controle de poluição orgânica devido à sua excelente capacidade de adsorção destes poluentes (YURI, GODWIN e AYOKO, 2010).

Nos últimos anos o volume de pesquisas e desenvolvimento de argilas organofílicas tem crescido consideravelmente, e como resultado inevitável do seu processo de desenvolvimento muitas ideias tem surgido quanto ao seu potencial de aplicação. Considerando que no Brasil praticamente não se produz argilas organofílicas, o estudo proposto será considerado como uma continuidade da série de estudos sobre a síntese e caracterização de argilas organofílicas, visando sua aplicação na indústria petrolífera, que estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LabNov), localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

No Quadro 1 temos alguns trabalhos publicados em revistas, de estudos já desenvolvidos no LabNov, com o objetivo de se obter argilas organofílicas para serem utilizadas como adsorventes:

Quadro 1: Trabalhos de pesquisas desenvolvidas no LABNOV, publicados em revistas.

AUTORES	REVISTAS	ADSORVENTES	SURFACTANTES	CARACTERIZAÇÕES	RESULTADOS
Queiroz <i>et al.</i> , 2010	Materials Science Forum	Argila Brasgel (BUN)	Praepagen WB (Cloreto de estearil dimetil amônio)	DRX; IV; DTA/TG; CTC	Os testes de Inchamento de Foster revelaram maior eficiência na remoção dos solventes orgânicos, nas argilas organofílicas.
Rodrigues <i>et al.</i> , 2010 ^A	Materials Science Forum	Argila Brasgel (BUN)	CTAB (Brometo de cetil trimetil amônio)	DRX; MEV; IV	Os testes de Inchamento de Foster revelaram maior eficiência na remoção dos solventes orgânicos, nas argilas organofílicas.
Rodrigues <i>et al.</i> , 2010 ^B	Brazilian Journal of Petroleum and Gas	Argila Cinza (Sud-Chemie)	CTAB (Brometo de cetil trimetil amônio)	DRX; IV; DTA/TG; CTC	99,3% de eficiência de remoção e de 32,5 mg.g ⁻¹ de capacidade de remoção foram alcançados nos ensaios de banho finito.
Mota <i>et al.</i> , 2011	Scientia Plena	Argila Verde-lodo (Dolomil)	Dodigen (cloreto de alquil- dimetil-benzil amônio)	DRX; IV; DTA/TG	94,54% de eficiência de remoção e de 37,57 mg.g ⁻¹ de capacidade de remoção foram alcançados nos ensaios de banho finito.
Silva <i>et al.</i> , 2011	Brazilian Journal of Petroleum and Gas	Argila Verde (Betonisa)	Praepagen WB (Cloreto de estearil dimetil amônio)	DRX; IV; TG; CTC	Os testes de Inchamento de Foster revelaram maior eficiência na remoção dos solventes orgânicos, nas argilas organofílicas.
Oliveira <i>et al.</i> , 2012	Brazilian Journal of Petroleum and Gas	Argila BSN 03 (Betonisa)	CTAC (Cloreto de cetiltrimetill amônio)	DRX; IV; DTA/TG; CTC; BET	49,50 mg.g ⁻¹ de capacidade de remoção de óleo (98,99% de eficiência) foi atingido nos ensaios de banho finito.

2.5 ARGILA E ARGILOMINERAIS

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

Na vida moderna as argilas estão cada vez mais presentes no nosso dia-a-dia, que vão desde aos mais diversos tipos de cerâmicas como porcelana, tijolos, telhas e louças sanitárias até na composição química de vários materiais como tinta, papel, borracha e cosméticos (NAVEAU *et. al.*, 2009).

Souza Santos (1992) define argilas como materiais resultantes da decomposição de rochas feldspáticas, em um processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. É um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

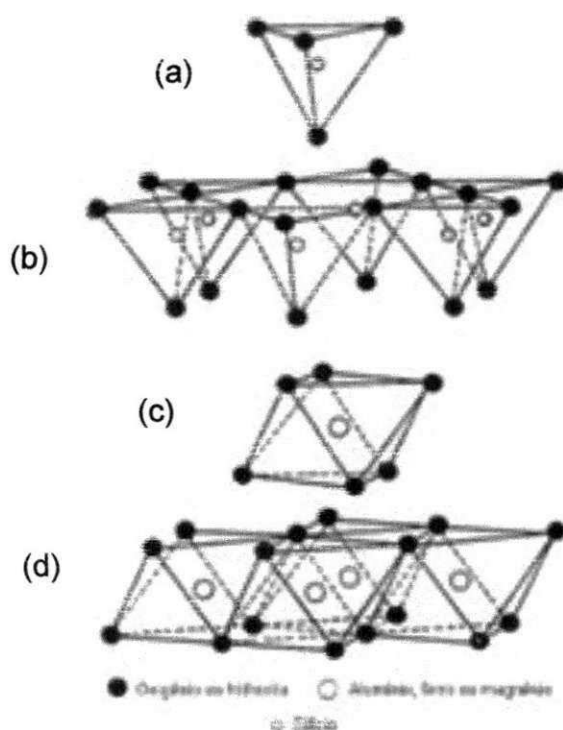
Segundo Grim (1968) as argilas são constituídas essencialmente por um pequeno grupo de partículas cristalinas, extremamente pequenas, de um ou mais membros de um grupo de minerais que são comumente conhecidos como argilominerais.

De acordo com a Associação Internacional para o Estudo de Argilas (AIPEA), argilominerais são silicatos hidratados com a estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros (SiO_4), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2mm.

De uma forma geral, em um argilomineral os elementos que aparecem com mais frequência são: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio e sódio, em forma de íons que se pode comparar “geometricamente” com as esferas de arranjo em modelos tridimensionais (GOMES, 1988). As camadas existentes nos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos:

tetraédricas ou octaédricas (MOORE e REYNOLDS, 1989). Na folha de tetraedros (Figura 1 b), o cátion dominante é o Si^{4+} , mas o Al^{3+} o substitui frequentemente e o Fe^{3+} ocasionalmente. Já na folha de octaedros (Figura 1d) pode ser vista como dois planos de oxigênios estreitamente empacotados com cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos. Esses cátions são usualmente: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} (MOORE e REYNOLDS, 1989).

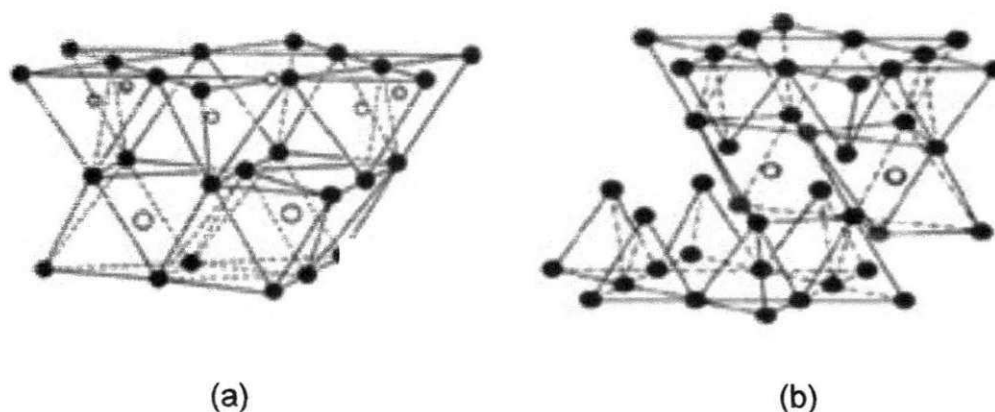
Figura 1. (a) Tetraedro de SiO_4 ; (b) Folha de tetraedros (os tetraedros de SiO_4 associam-se em arranjos hexagonais); (c) Octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; (d) Folha de octaedros.



Fonte: GOMES (1988).

De acordo com o Comitê Internacional para o Estudo de Argilas, os argilominerais podem ser divididos em duas classes gerais: 1) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas; 2) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos cristalinos com estrutura lamelar podem ainda ser divididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos; b) 2:1 ou trifórmicos. Um argilomineral com camada 1:1 simboliza que ele possui uma folha tetraédrica e uma octaédrica, já um argilomineral com camada 2:1 terá duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2. Estrutura dos argilominerais com camadas (a) 1:1 e (b) 2:1



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

Valenzuela-Díaz e Souza Santos (1992) classificam os argilominerais em grupos, em função da composição química ou das características da estrutura cristalina, ou seja, conforme se organizam as diferentes celas unitárias. Assim, temos os seguintes grupos:

- Grupo da caulinita
- Grupo da serpentina
- Grupo das micas
- Grupo das esmectitas
- Grupo das vermiculitas
- Grupo da clorita
- Grupo da paligosquita
- Camadas mistas

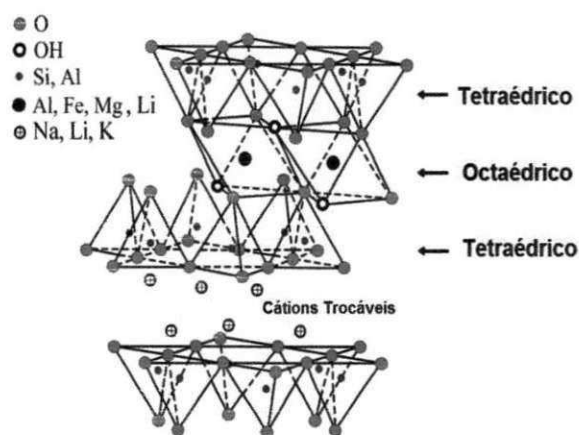
2.6 ARGILAS BENTONÍICAS

O termo bentonita foi citado pela primeira vez pelo geólogo Knight em 1898, referindo-se a uma argila plástica coloidal encontrada em uma jazida nas proximidades de Fort Benton em Wyoming (EUA), onde essa argila foi pela primeira vez caracterizada (NEUMANN *et al.*, 2000). Tecnicamente as argilas esmectíticas são denominadas de “bentonitas”, na qual é constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas,

especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (VALENZUELA DÍAZ e SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas bentoníticas são argilas compostas predominantemente por argilas esmectíticas, geralmente montmorilonitas (que pertencem ao grupo estrutural dos filossilicatos), constituídas por lamelas formadas por uma folha octaédrica de Al_2O_3 entre duas folhas tetraédricas de SiO_2 e caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas). Substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha de tetraedros e Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na folha de octaedros acontecem na formação geológica das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas. Essa carga negativa é compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar (SHEM, 2001), conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3: Estrutura dos filossilicatos 2:1.



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

A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante, pois a partir dela é possível modificar quimicamente as argilas influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Esses cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das argilas e seu consequente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares (MOTA, 2010).

Diante disso, a argila bentonita sódica passa de hidrofílica para organofílica quando seus cátions trocáveis são substituídos pelos cátions do sal. A preferência quanto ao uso de argilas esmectíticas para a síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (SOUZA SANTOS, 1992).

2.6.1 Classificação das Bentonitas

Um dos métodos mais comuns de classificar as argilas bentonitas, é baseado na capacidade de expansão do mineral pela absorção de água. Bentonitas sódicas expandem mais e apresentam um aspecto de gel, enquanto que as bentonitas cálcicas expandem menos ou simplesmente não expandem (MORGADO, 1998).

Díaz e Souza-Santos, (1992) classificam as bentonitas segundo seus cátions trocáveis presentes:

- Homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente;
- Policatiônica: quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, cátions como sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equiparados.

De acordo com o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente ($d_{001} > 4,0$ nm), dando a algumas bentonitas a capacidade de aumentar o volume quando imersas em água. Segundo Díaz e Souza Santos (1992), as argilas podem ser divididas de acordo com o tipo de cátion trocável, em:

- Bentonitas que expandem: cujo cátion trocável predominante é o sódio, as bentonitas sódicas adsorvem água, este cátion se hidrata causando contínua absorção de água e aumentando a distância basal entre os planos em até vinte vezes o volume de argila seca quando imersa em água. Essa adsorção contínua de água pela bentônica sódica provoca um desfolhamento individualizado das partículas até completa dispersão em água. Nestas

condições o sódio é susceptível de ser trocado reversivelmente por outro cátion, proporcionando seu uso tecnológico específico.

- Bentonitas que não expandem: o cátion predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável. Neste tipo de argila, o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar em um aumento considerável no volume de bentonita quando imersa em água. Elas podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais.

2.7 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Historicamente, um dos primeiros trabalhos publicados a respeito da preparação de argila modificada por substâncias orgânicas é de JORDAN (1949) que mostra o efeito do tamanho da cadeia de amina no espaçamento interlamelar da montmorilonita. Já em 1960, GREENLAND e QUIRK estudaram a modificação da montmorilonita cálcica e sódica com o surfatante brometo de cetil piridina (CPB). No ano seguinte, uma relação dos principais estudos sobre a modificação de argila por substâncias orgânicas, denominada *organoclay* (organoargila), foi mostrada no trabalho de NAHIN (1961). Além disso, os pontos que ainda precisariam ser estudados foram levantados e foi abordada a aplicação das organoargilas industrialmente.

Atualmente, muito se tem estudado sobre os mecanismos envolvidos na adsorção de surfatantes catiônicos na superfície da argila, bem como aplicações em diversos segmentos como tratamento de efluentes, remediações de águas subterrâneas, encapsulamento de resíduos sólidos, além de remover vários poluentes da água, tais como compostos orgânicos, pesticidas e herbicidas, contaminantes aniônicos, metais pesados e de produtos farmacêuticos na água (ZHU *et al.*, 2007; YURI *et al.*, 2010; PAUL *et al.*, 2011; KÖNIG *et al.*, 2012; PARK *et al.*, 2013).

Isso porque, inserindo moléculas orgânicas de surfactantes catiônicos entre as camadas estruturais da argila será possível a modificação interlamelar, ou

seja, ocorre a expansão entre os planos $d_{(001)}$, tornando assim argila organofílicas (YURI, AYOKO e KRISTOF, 2011).

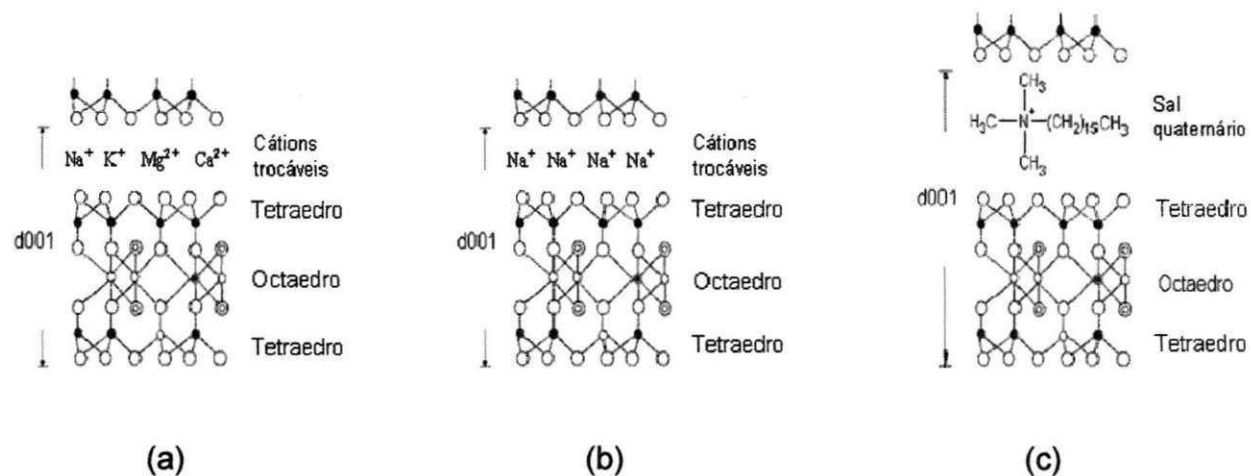
A síntese de bentonitas organofílicas baseia-se na troca de íons, onde os minerais de argila, geralmente é utilizado o sódio (Na^+) que é mais facilmente trocável por ser monovalente, podem interagir com os compostos orgânicos através da adição de sais quaternários de amônio (primários, secundários, terciários ou quaternários, com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas, que são altamente hidrofílicas. Nestas dispersões aquosas, as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas (DÍAZ, 2001; REDDING *et al.*, 2002; PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008; XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010).

Os cátions de amônio quaternário interagem com a argila e substituem os cátions inorgânicos trocáveis das suas superfícies, formando uma fase estável nas partículas do mineral. Como consequência do maior tamanho dos cátions quaternários, comparados aos cátions inorgânicos substituídos, a distância interlamelar do mineral aumenta, o que facilita a interação com outros compostos orgânicos, já que passou de hidrofílica para hidrofóbica (DÍAZ, 2001; REDDING *et al.*, 2002; SUCIU e CAPRI, 2009).

Características físicas presentes nas argilas do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita (que compõem a bentonita) como pequenas dimensões dos cristais, elevada capacidade de troca de cátions e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa, a tornam preferência na produção de organofílicas (PAIVA *et al.*, 2008^A). No entanto, outras argilas também são utilizadas na síntese de argilas organofílicas (CURBELO, 2002).

Na Figura 4, temos a representação esquemática de uma argila organofílica, na qual, moléculas de sal quaternário foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica.

Figura 4: Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas: (a) Estrutura da argila policatiônica; (b) Estrutura da argila monocatiônica; (c) Estrutura da argila organofílica.



Fonte: SOUZA SANTOS (1992).

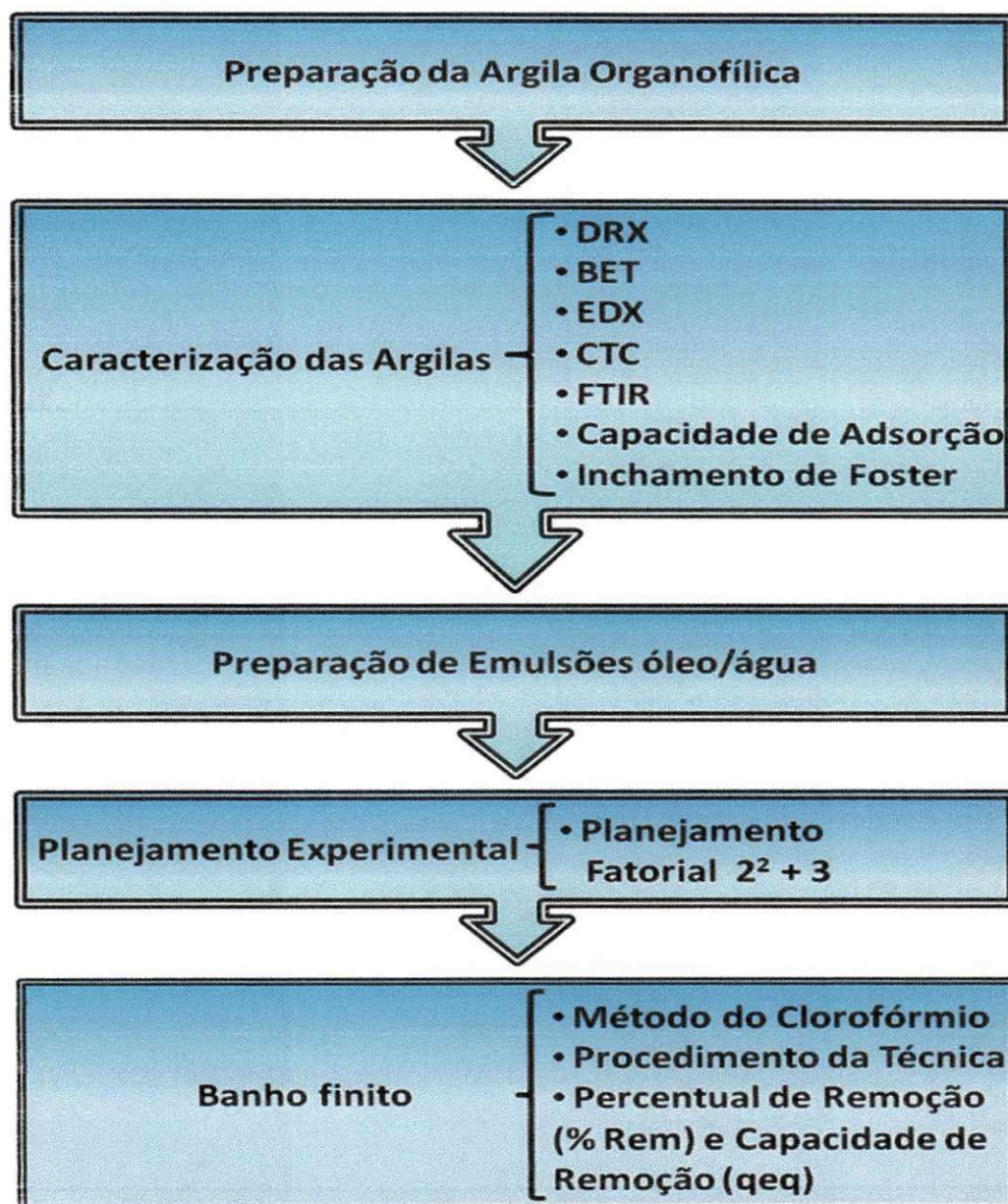
Ao analisar a figura acima percebe-se que, após a organofilização, ocorre o aumento da distância basal da argila (característica hidrofóbica).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

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

O diagrama apresentado na Figura 5 ilustra o esquema seguido na elaboração deste trabalho.

Figura 5: Fluxograma das fases que constituem as etapas da pesquisa.



3.1 MATERIAIS

- Argila Bentonita Sódica Natural (BSN 02) fornecida pela Bentonisa
- Sal quaternário de amônio
- Cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin)
- Cloreto de sódio (NaCl) (Chemco)
- Clorofórmio P.A. (Synth)
- Solventes utilizados: gasolina comercial, diesel comercial, querosene comercial e óleo lubrificante, marca Lubrax
- Vidrarias: becker, bureta, balão volumétrico, erlenmeyer, kitassato, pipeta graduada, proveta graduada
- Peneira, (200 *mesh*), abertura de 0,005 mm
- Tela de aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,005 mm
- Agitador mecânico (Marconi MA 147)
- Agitador mecânico (Fisaton, 713D)
- Agitador mecânico, *shaker* (Biotech International)
- Balança analítica (Marte – AI 200 C)
- Agitador/Aquecedor – IKA
- Bomba a vácuo (Quimis – O 355 B)
- Estufa (Fanem – 315 SE)
- Espectrofotômetro de UV – Visível (Shimadzu , UV 1800)

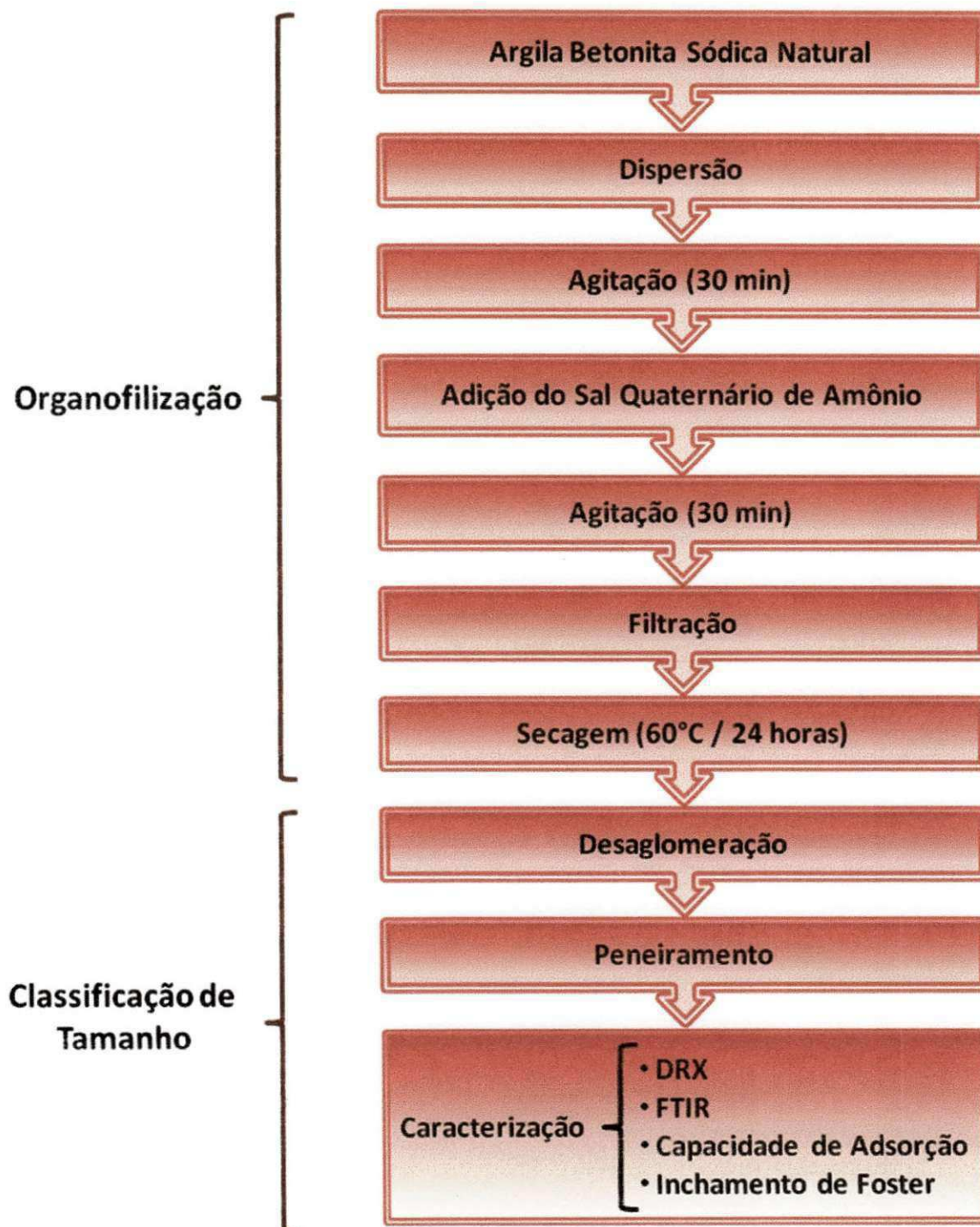
3.2 MÉTODOS

3.2.1 *Preparação de Argila Organofílica*

A argila BSN 02 foi preparada seguindo o método direto utilizado por Silva (2005), tendo sido desenvolvido por Pereira (2003), realizando-se trocas

catiônicas com o sal cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), cujo procedimento está ilustrado na Figura 6.

Figura 6: Fluxograma das etapas de preparação da argila organofílica.



3.2.1.1 Etapas de preparação da argila organofílica

a) Organofilização:

Inicialmente, preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4 % em peso de argila (32 g). Essa dispersão foi submetida à agitação mecânica constante, adicionando-se aos poucos a argila em um becker contendo 768 mL de água destilada, após a adição total, a agitação permaneceu por 30 minutos. Após a agitação, o sal quaternário de amônio foi acrescentado na proporção de 100 meq/100g de argila com agitação durante 30 minutos. Ao término da agitação foi possível observar que, a argila sofreu modificação química tornando-se hidrofóbica, como pode ser observado na Figura 7.

Figura 7: Comportamento da argila BSN 02: (a) Hidrofílica e (b) Organofílica.



(a)



(b)

Fonte: Própria (2013).

b) Classificação de tamanho:

Ao término da preparação (substituição de cátions), a dispersão foi filtrada em um funil de *Büchner* acoplado a bomba a vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4 L de água destilada. O filtrado obtido foi seco em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, após a secagem o

material foi desagregado (triturado, usando um almofariz e pistilo), moído, passado em peneira malha 200 *mesh*, e em seguida foi caracterizado.

3.2.2 Caracterização das Argilas

3.2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

O método de DRX consiste de um registro da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ). Como o comprimento de onda λ da radiação-X é conhecido, é possível, através da Lei de Bragg, determinar os valores dos planos cristalinos com distância d (CULLITY, 1978):

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

Em que:

n : ordem de reflexão.

λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada.

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

θ : ângulo de Bragg do plano cristalino.

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° , pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.2.2 Adsorção Física de N₂ (Método de BET)

A área superficial específica de um material sólido é a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do sólido, expressa geralmente em cm² ou m² por grama de sólido.

O método BET baseia-se 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 analisado (BRUNAUER *et al.*, 1938).

O valor da área de superfície específica foi determinado pelo método BET. (Brunauer, Emmett, Teller), onde foram obtidos os parâmetros de volume de poros e microporos, distribuição de tamanho de poros, tamanho máximo de poros e superfície específica, para valores progressivos de pressão relativa por adsorção de nitrogênio.

Considerando as isotermas de adsorção de BET, os volumes de microporos (V_{micro}) e mesoporos (V_{meso}) são obtidos através da leitura do volume adsorvido (V_{ads}) em $P/P_0 = 0,10$ e $0,95$ expressos pelas Equações 2 e 3:

$$V_{micro} = V_{ads}(P/P_0 = 0,10) \quad (2)$$

$$V_{meso} = V_{ads}(P/P_0 = 0,95) - V_{ads}(P/P_0 = 0,10) \quad (3)$$

Em que:

V_{micro} : volume de microporos

V_{ads} : volume adsorvido

V_{meso} : volume de mesoporos

P : pressão final do gás

P_0 : pressão inicial do gás

A análise será realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

3.2.2.3 Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise química a partir do Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada a malha ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm). A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu modelo 720. A análise foi realizada no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Unidade Acadêmica de Educação (UAE/CES/UFCG).

3.2.2.4 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

O equipamento utilizado para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da argila BSN 02 em sua forma natural foi um destilador Kjeldahl modelo MA – 036 PLUS.

Foram pesados em balança analítica, 5,0 gramas da amostra e colocados em um erlenmeyer contendo 200 mL de acetato de amônio 3 M, em seguida manteve-se a solução sob agitação constante por 12 horas. Após este período, centrifugou-se e coletou-se a amostra, que foi lavada com álcool etílico para retirar o excesso de acetato de amônio, sendo em seguida centrifugado novamente.

O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas para secagem. Pesou-se em balança analítica 1,5 g do material seco, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína, em seguida, acoplou-se o frasco ao aparelho.

Adicionou-se hidróxido de sódio a 50 % até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornou-se rósea. Após isto, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo a liberação da amônia. O NH_3 desprendido é passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 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 NH_3 .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1N até ser obtida a coloração vermelha. O volume (em mL), gasto na titulação, foi utilizado para determinar o valor da CTC utilizando-se a equação (4):

$$CTC = \frac{N \cdot f \cdot V_{HCl} \cdot 100}{m} \quad (4)$$

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)

3.2.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A análise por infravermelho 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 μm . A radiação infravermelho, 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 (STUART e GEORGE, 1998).

A amostra foi submetida a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. A caracterização foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, na região compreendida de 4000-400 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Recife, PE.

3.2.2.6 Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel) foi realizado de acordo com o método *Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents* baseado nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este teste constou do seguinte procedimento: em um recipiente (marca *Pyrex*) colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Em uma cesta (fabricada de tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00 g do material adsorvente (argila natural ou argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado na vasilha com o solvente, onde permanece por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem.

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação (5):

$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100 \quad (5)$$

Em que:

P_1 : peso do material após adsorção

P_2 : peso do material adsorvente seco

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

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

3.2.2.7 Inchamento de Foster (IF)

O teste de inchamento de Foster avalia a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes (DÍAZ, 1994).

Em uma proveta de 100 mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de argila organofílica a 50 mL do dispersante a ser estudado. Essa adição foi realizada lentamente, aguardando até que a argila BSN 02 organofílica estivesse úmida e sedimente. O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi

efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Depois foi manualmente agitada, com bastão de vidro, durante 5 minutos, em seguida o sistema foi novamente deixado em repouso por mais 24 horas e então efetuada a leitura do inchamento com agitação. Os líquidos testados foram: diesel, gasolina e querosene.

No Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotados alguns parâmetros de avaliação, que estão apresentadas na Tabela 2 para o teste de Inchamento de Foster.

Tabela 2: Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster.

INCHAMENTO	FAIXA
Não - Inchamento	Igual ou inferior a 2 mL.g^{-1}
Baixo	3 a 5 mL.g^{-1}
Médio	6 a 8 mL.g^{-1}
Alto	Acima de 8 mL.g^{-1}

Fonte: VIANNA *et al.* (2002).

3.2.3 Preparação das Emulsões Óleo/Água

Para a realização dos ensaios de banho finito, serão produzidos efluentes sintéticos, ou seja, emulsões óleo/água com concentrações de 100, 300 e 500 ppm. A quantidade de óleo será obtida através de cálculos matemáticos, para em seguida ser adicionada a água referente às concentrações desejadas, essa concentração inicial é uma das variáveis da matriz de ensaio. O óleo utilizado será o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Para simular a salinidade da água do mar será adicionado às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000 ppm. As emulsões são preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos.

Na Figura 8 está ilustrado o agitador de alta rotação.

Figura 8: Agitador de alta rotação.



Fonte: Própria (2013).

3.2.4 Planejamento Experimental: Banho Finito

Nesta etapa do trabalho será realizado o planejamento experimental fatorial, que possibilite a avaliação dos experimentos por meio de 2 (duas) variáveis quantitativas (concentração e agitação); e como a influência de cada variável é estudada entre dois limites, a matriz corresponde a um planejamento fatorial 2^2 , no qual apenas 4 ensaios são necessários para avaliar todas as combinações possíveis, porém, para verificar a tendência de linearidade e cálculo do erro experimental, um ponto central ensaiado em triplicata será incluído neste estudo, tendo como finalidade avaliar a influência de dois fatores sobre as respostas : porcentagem de remoção (% Rem) e capacidade de remoção total (q_{eq}). Os efeitos adotados serão: concentração (100, 300 e 500 ppm) e agitação (100, 200 e 300 rpm). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 3, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, será possível identificar as melhores respostas dos fatores.

Tabela 3: Matriz dos experimentos do banho finito.

ENSAIOS	CONCENTRAÇÃO (ppm)	AGITAÇÃO (rpm)	FATOR (ppm)	FATOR (rpm)	VARIÁVEL RESPOSTA
1	100	100	-	-	Y ₁
2	500	100	+	-	Y ₂
3	100	300	-	+	Y ₃
4	500	300	+	+	Y ₄
5	300	200	0	0	Y ₅
6	300	200	0	0	Y ₆
7	300	200	0	0	Y ₇

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

Para a realização dos ensaios de banho finito serão preparadas as emulsões de acordo com a matriz de planejamento. Onde serão adicionados 0,5 g de argila organofílica a 50 mL das emulsões com concentrações de 100, 300 e 500 ppm em erlenmeyer de 125 mL. Após adicionar as emulsões, leva-se o conjunto (emulsão óleo/água + argila organofílica) para a agitação mecânica, variando entre 100, 200 e 300 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema (CURBELO, 2002). O mesmo procedimento será realizado para as amostras sem agitação.

3.2.6 Determinação do Teor de Óleo e Graxa

3.2.6.1 Método do Clorofórmio

Após o tempo de contato de 6 horas o conjunto (emulsão óleo/água + água), o óleo contido nas amostras será determinado por meio de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente será preparada uma curva de calibração de absorvância versus concentração,

utilizando concentrações diferentes de óleo conhecidas. A curva será nas concentrações de 0 a 100 ppm e o solvente a ser utilizado é 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 (APHA, 1985; HENDERSON *et al.*, 1999) e de águas produzidas. Este comprimento de onda mede as faixas de C-H de aromáticos presentes no meio. Baseadas nessas informações, as análises de absorvância serão lidas neste comprimento de onda. Este procedimento de execução terá como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo e graxa.

3.2.6.1.1 Procedimento da Técnica

O método utilizado é o mesmo desenvolvido por Curbelo (2002), onde foi padronizado e verificado que para o processo de extração do óleo a relação solvente/volume da amostra foi de 1:1, com tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

A técnica de determinação da quantidade de óleo presente na água consiste em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionar 5 ml de clorofórmio. Agita-se por 5 minutos e após a separação da fase é feita a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo) com o auxílio de uma seringa. É realizada a leitura da absorvância, em 262 nm no espectrofotômetro. É através da curva de calibração que é possível determinar a concentração de óleo na amostra.

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

A espectrofotometria de UV – Visível é utilizada para a determinação de teor de óleo e graxa presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) são obtidas através das equações 6 e 7, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (6)$$

Em que:

%Rem: percentagem de remoção

C_0 : concentração inicial (ppm)

C : concentração final (ppm)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (7)$$

Em que:

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

V : volume de solução (mL)

m : massa de adsorvente (g)

C_0 : concentração inicial (ppm)

C_{eq} : concentração no equilíbrio (ppm)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

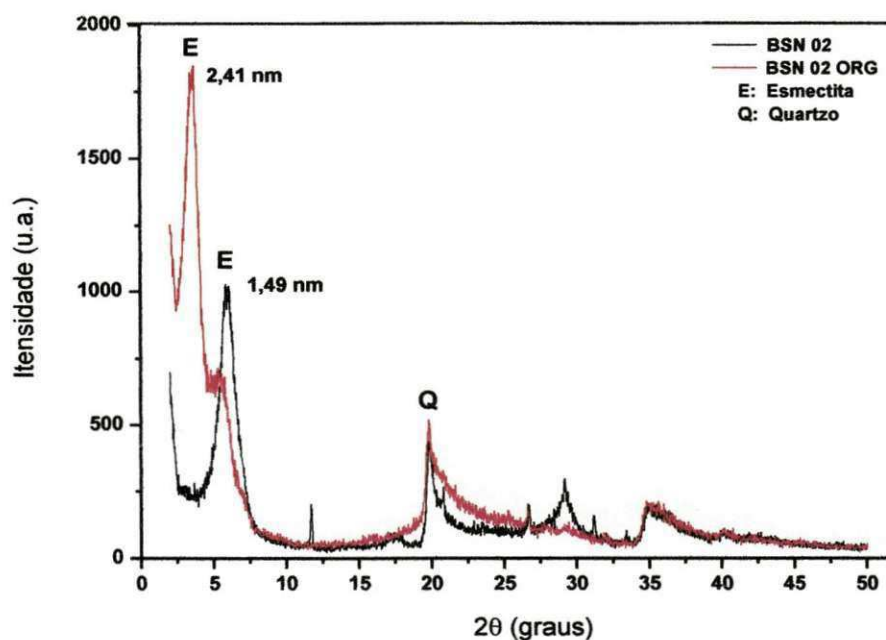
4.1 CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais da argila natural e da argila modificada quimicamente. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado na metodologia de preparação (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008^A).

Na Figura 9 estão apresentados os difratogramas da argila BSN 02: natural e modificada quimicamente (organofílica).

Figura 9: Difratogramas da argila BSN-02 natural e modificada quimicamente (organofílica).



Na representação gráfica para a argila modificada quimicamente (organofílica), os padrões de DRX mostram que após a organofilização da argila

BSN 02 natural com o sal quaternário de amônio (Genamin), devido o deslocamento dos picos de difração, ocorreu um aumento do espaçamento basal para 2,41 nm, como pode ser visto em 3,62°. Verifica-se então um aumento de 0,92 nm, na abertura da camada.

É possível verificar que a argila BSN 02 natural apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente 5,92° e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 1,49 nm, que é característico de uma montmorilonita hidratada. Observam-se também outros picos que são referentes ao mineral não esmectítico como o quartzo (Q) que se apresenta como impurezas conforme descrito na literatura (CHOY *et al.*, 1997; SHEM, 2001; WANG *et al.*, 2004; XI *et al.*, 2004; OLIVEIRA, 2012; CUNHA, 2013; SILVA, 2013).

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados dos difratogramas de raios X da argila Natural e modificada quimicamente (organofílica).

Tabela 4: Resultados das análises de DRX referentes à argila BSN 02: natural e modificada quimicamente (organofílica).

AMOSTRA	2θ	ESPAÇAMENTO BASAL (nm)	ABERTURA DA CAMADA (nm)
BSN 02 Natural	5,92°	1,49	-
BSN 02 Organofílica (Genamin)	3,62°	2,41	0,92

A comparação da medida dos espaçamentos basais $d_{(001)}$ da argila natural BSN 02 com a argila modificada quimicamente (organofílica) permite avaliar a obtenção da organofilização. Esse aumento expressivo na $d_{(001)}$ da argila modificada quimicamente (organofílica) comprova a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila.

Na literatura, essa expansão da camada da argila também é verificada (SILVA *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2010^A; OLIVEIRA, 2012; SILVA *et al.*, 2013), mesmo com tipos de argilas diferentes.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados dos difratogramas de raios X das argilas BSN 01, BSN 02, BSN 03 e BSN 04 na sua forma natural e

modificada quimicamente (organofílica) encontrados na literatura, confrontados com os resultados obtidos nesse estudo.

Tabela 5: Resultados das análises de DRX referentes às argilas: BSN 01, BSN 02, BSN 03 e BSN 04 natural e modificada quimicamente (organofílica).

AUTORES	ARGILAS	SAL QUATERNÁRIO	2θ	ESPAÇAMENTO BASAL (nm)	ABERTURA DA CAMADA (nm)
Silva, 2013	BSN 01 Natural	-	5,95°	1,48	-
	BSN 01 Organofílica	Genamin	4,63°	1,89	0,41
Araújo, 2013	BSN 02 Natural	-	5,92°	1,49	-
	BSN 02 Organofílica	Genamin	3,62°	2,41	0,92
Oliveira, 2012	BSN 03 Natural	-	5,68°	1,47	-
	BSN 03 Organofílica	Genamin	4,26°	2,07	0,6
Oliveira, 2012	BSN 04 Natural	-	6,30°	1,4	-
	BSN 04 Organofílica	Genamin	4,66°	1,89	0,49

Ao analisar a tabela supracitada, verificou-se que a argila BSN 02 modificada quimicamente com o sal quaternário de amônio (Genamin) apresentou maior abertura de camada com valor de 0,92 nm quando confrontado com os resultados do trabalho apresentado por Oliveira (2012), para argilas BSN 03 e BSN 04 modificadas quimicamente com o sal quaternário de amônio (Genamin) com aberturas de camadas com valores de 0,60 nm e 0,49 nm, respectivamente; e os resultados apresentados por Silva (2013), para argila BSN 01 modificada com sal quaternário de amônio (Genamin) cuja abertura de camada de diâmetro foi de 0,41 nm.

4.1.2 Adsorção Física de N₂

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados obtidos das medidas de adsorção física de N₂ estimados a partir das isotermas, volume de poros e área superficial específica, para a argila BSN 02 natural.

Tabela 6: Medidas de superfície da argila BSN 02.

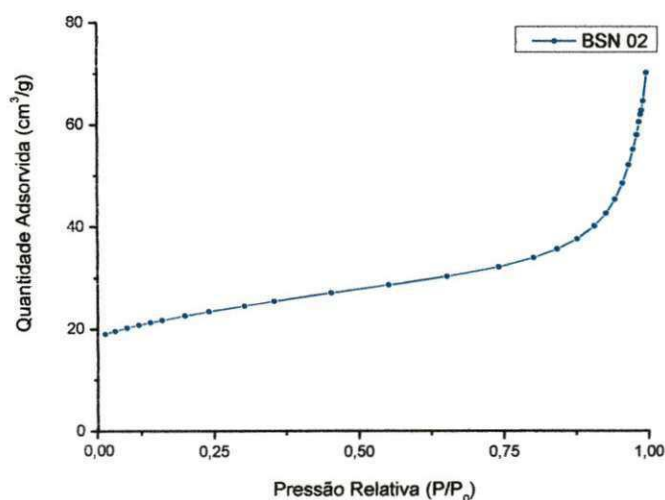
ARGILA	ÁREA BET (m ² .g ⁻¹)	MICROPOROS	MESOPOROS
		Volume (m ² .g ⁻¹)	Volume (m ² .g ⁻¹)
BSN 02	78	0,0117	0,0869

O valor da área superficial específica encontrada foi de 78 m².g⁻¹, valor que se assemelha aos determinados por Oliveira (2012) que encontrou para a argila BSN 04 58 m².g⁻¹, e para a argila BSN 03 encontrou uma área específica de 120 m².g⁻¹.

Observa-se ainda que os valores dos mesoporos foram superiores ao volumes dos microporos, conforme pode ser encontrado na literatura (VIEIRA *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2012; CUNHA, 2013).

A isoterma de adsorção de N₂ da argila BSN 02, pode ser visualizada na Figura 10.

Figura 10: Isoterma de Adsorção da argila BSN 02 natural.



Ao analisar a Figura 10, observa-se a formação da isoterma de adsorção do tipo II ou isoterma BET, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Esse tipo de isoterma sigmoidal (ou a forma de 'S' é frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso) (VIEIRA *et al.*, 2007).

4.1.3 Análise Química por Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de composição química da argila BSN 02.

Tabela 7: Constituição química da argila BSN 02.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	ARGILA BSN 02 NATURAL (%)
SiO ₂	58,65
Al ₂ O ₃	27,57
MgO	6,23
Fe ₂ O ₃	2,65
CaO	2,45
Na ₂ O	2,44
TOTAL	100

Analisando os resultados da Tabela 7, observa-se que a argila BSN 02 apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e elementos metálicos, como o óxido de alumínio (Al₂O₃), totaliza um percentual de 86%. Os demais óxidos apresentados na tabela são característicos dos argilominerais nas suas formas naturais, conforme encontrados na literatura (GRIM, 1968; SOUZA SANTOS, 1992; CUNHA, 2013).

4.1.4 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi determinada somente para a argila BSN 02 natural e foi utilizado o método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl. O resultado está apresentado na Tabela 8.

Tabela 8: Capacidade de troca de cátions da argila BSN-02 natural.

AMOSTRA	CTC (meq/100g de argila)
BSN 02 Natural	122

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das argilas BSN 01, BSN 02, BSN 03 e BSN 04 na sua forma natural encontrados na literatura e confrontados com os resultados obtidos nesse estudo.

Tabela 9: Capacidade de troca de cátions das argilas BSN 01, BSN 02, BSN 03 e BSN 04 natural.

AUTORES	AMOSTRA	CTC (meq/100g de argila)
Silva, 2013	BSN 01 Natural	85
Araújo, 2013	BSN 02 Natural	122
Oliveira, 2012	BSN 03 Natural	77
Oliveira, 2012	BSN 04 Natural	90

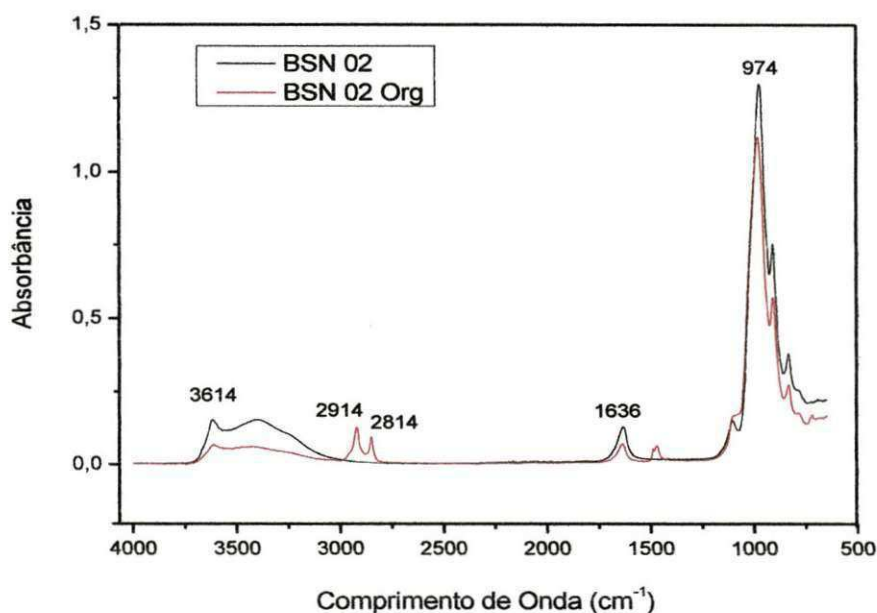
Souza Santos (1992) e Lima (2011) afirmam que valores de CTC de argilas esmectitas encontram-se na faixa de 80 e 150 meq/100g e Pereira (2007) informa que esses valores altos, indicam que a argila apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas. Logo, o valor de

capacidade de troca catiônica (122 meq/100g) está de acordo com a faixa encontrada na literatura para argilas esmectíticas.

4.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A argila BSN 02 natural e modificada quimicamente (organofílica) foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e estão apresentados na Figura 11.

Figura 11: Espectro na região do infravermelho da argila BSN 02 natural e modificada quimicamente (organofílica).



Analisando as bandas apresentadas na região do infravermelho das amostras BSN 02 natural e modificada quimicamente (organofílica), que estão representadas na Figura 11, verificamos que existem bandas na região compreendida entre $3640 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, que são relativas ao grupo OH livre ou combinado, que são referentes às vibrações de estiramento do grupo funcional OH da água no interior das esmectitas. A diminuição na intensidade das bandas referentes a esta mesma região para as argilas organofílicas, reflete apenas mudanças nas características da superfície das mesmas, de hidrofílica para organofílica (BERTAGNOLLI, LEINUBING e SILVA, 2009). As bandas que surgem após o processo de organofilização próximas a região de $2950 -$

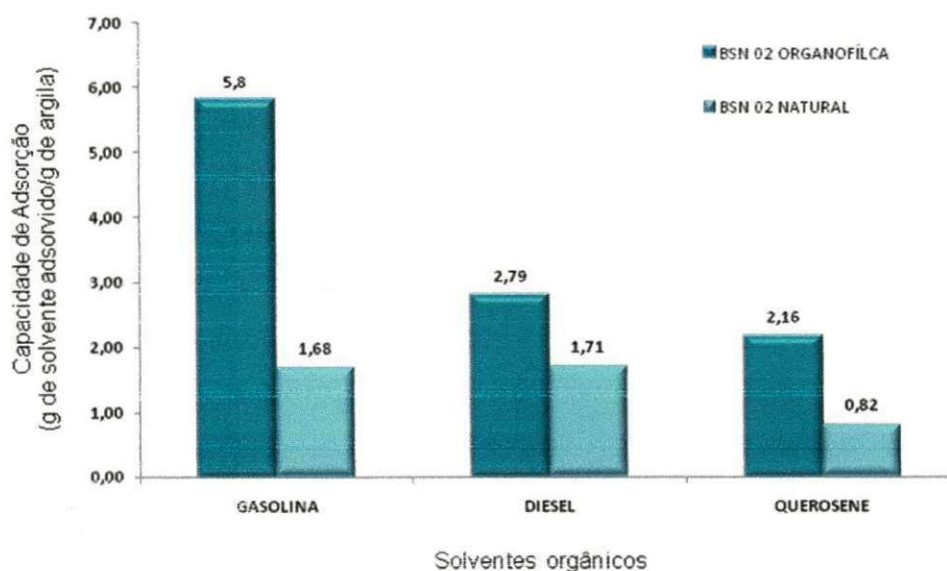
2800 cm^{-1} são características dos estiramentos das ligações CH_2 ao estiramento assimétrico, e as bandas próximas a 2800 cm^{-1} ao simétrico (LEITE, RAPOSO e SILVA, 2008). Já as bandas próximas a 1480 cm^{-1} estão atribuídas ao grupo CH_3 , indicando a presença do sal quaternário de amônio (surfactante Genamin) na argila BSN-02 (ZHOU *et al.*, 2008).

As bandas presentes na região 1045 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si (KOZAC e DONKA, 2004).

4.1.6 Capacidade de Adsorção

Os resultados referentes às análises de capacidade de adsorção para os adsorventes são apresentados na Figura 12. Esse teste tem como finalidade avaliar o potencial de adsorção dos adsorventes em solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel) utilizando a metodologia baseada nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99.

Figura 12: Capacidade de adsorção da argila BSN 02 em gasolina, diesel e querosene.



A argila natural é um adsorvente ineficaz na remoção de compostos orgânicos devido à superfície hidrofílica conforme descrito por Park *et al.* (2011). Entretanto, é possível melhorar esta ineficiência transformando o caráter hidrofílico para organofílico modificando quimicamente a argila com sal

quaternário de amônio nos espaços interlamelares da mesma (OLIVEIRA, 2012; CUNHA, 2013).

Na Tabela 10 temos os resultados de capacidade de adsorção encontrados na literatura para as argilas BSN 01, BSN 03 e BSN 04, confrontados com os resultados da argila BSN 02.

Tabela 10: Capacidade de adsorção das argilas BSN 01, BSN 02, BSN 03 e BSN 04 natural e organofílica em gasolina, querosene e diesel.

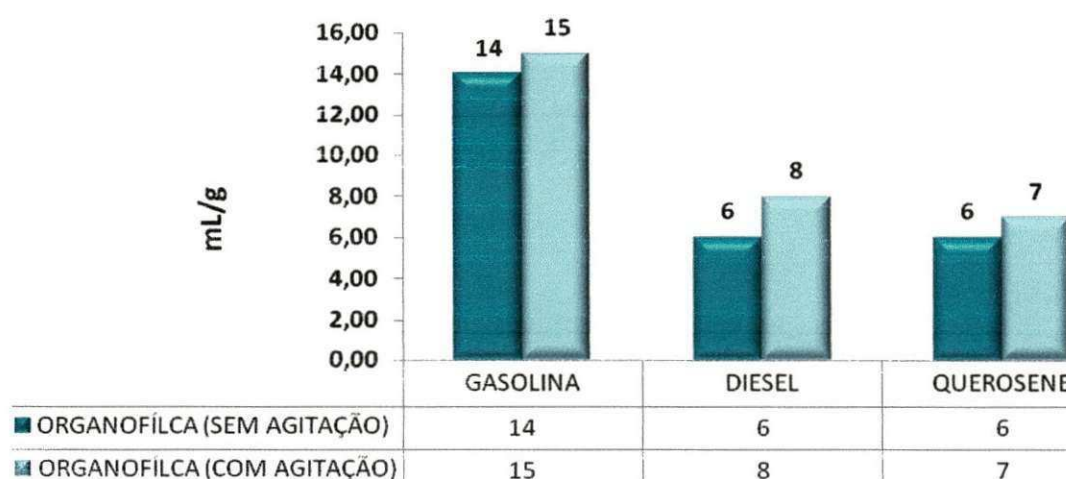
AUTORES	ARGILAS	SAL QUATERNÁRIO	SOLVENTES		
			Gasolina (g de solvente adsorvido/g de argila)	Querosene (g de solvente adsorvido/g de argila)	Diesel (g de solvente adsorvido/g de argila)
Silva, 2013	BSN 01 Natural	-	1,07	0,95	0,81
	BSN 01 Organofílica	Genamin	4,50	1,02	1,75
Araújo, 2013	BSN 02 Natural	-	1,68	0,82	1,71
	BSN 02 Organofílica	Genamin	5,80	2,16	2,79
Oliveira, 2012	BSN 03 Natural	-	0,73	0,81	0,71
	BSN 03 Organofílica	Genamin	5,13	1,21	3,10
Oliveira, 2012	BSN 04 Natural	-	1,00	1,28	0,85
	BSN 04 Organofílica	Genamin	4,41	1,33	3,32

Com base nestes resultados revelados na Tabela 10, fica evidenciado que é possível melhorar a capacidade de remoção de contaminantes orgânicos quando um sal quaternário de amônio é inserido a argila natural.

4.1.7 Inchamento de Foster

Os resultados do teste de Inchamento de Foster utilizando os adsorventes nos solventes orgânicos: gasolina, querosene e diesel estão apresentados na Figura 13.

Figura 13: Inchamento de Foster utilizando a argila BSN 02 modificada quimicamente (organofílica).



Com base nos dados apresentados na Figura 13 e nas classificações estabelecidas na Tabela 2, tem-se as seguintes conclusões a respeito do grau de inchamento da argila:

- A argila organofílica apresentou um alto grau de inchamento na gasolina sem e com agitação.
- Em relação ao diesel e querosene, as argilas apresentaram um grau de inchamento médio antes e após a agitação.

Os dados ilustram claramente a hidrofobicidade da argila BSN 02 organofílica, mostrando que a argila organofílica tem um grande potencial no processo de separação óleo/água. Resultados similares são encontrados na literatura (MOTA, 2010; CUNHA, 2013).

Na Tabela 11, estão apresentados os resultados de Inchamento de Foster encontrados na literatura para as argilas BSN 01, BSN 03 e BSN 04 e confrontados com os resultados da argila BSN 02.

Tabela 11 – Inchamento de Foster das argilas BSN 01, BSN 02, BSN 03 e BSN 04 organofílica com e sem agitação nos solventes gasolina, querosene e diesel

AUTORES	ARGILAS	SAL QUATERNÁRIO	SOLVENTES					
			Gasolina (mL.g ⁻¹)		Querosene (mL.g ⁻¹)		Diesel (mL.g ⁻¹)	
			Sem Agitação	Com Agitação	Sem Agitação	Com Agitação	Sem Agitação	Com Agitação
Silva, 2013	BSN 01 Organofílica	Genamin	11	40	4	5	8	14
Araújo, 2013	BSN 02 Organofílica	Genamin	14	15	6	7	6	8
Oliveira, 2012	BSN 03 Organofílica	Genamin	8	42	4	4	7	11
Oliveira, 2012	BSN 04 Organofílica	Genamin	9	37	4	4	7	11

Os valores encontrados por Silva (2013) e Oliveira (2012) estão de acordo com os valores encontrados neste trabalho, exceto para a gasolina.

4.2 PERCENTUAL E CAPACIDADE DE REMOÇÃO

Na tabela 12, encontram-se os resultados referentes à percentagem de remoção de óleo e a capacidade de remoção no equilíbrio, de acordo com o planejamento fatorial 2² com 3 experimentos no ponto central, totalizando 7 experimentos no sistema de remoção de óleo em emulsão, por meio adsorvente argila BSN 02.

Tabela 12: Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2² com três experimentos no ponto central para a argila BSN 02 natural.

ENSAIOS	C _o (ppm) Teórica	C _o (ppm) Real	AGITAÇÃO	C (ppm)	% Rem	q _{eq} (mg.g ⁻¹)
1	100	108	100	10,52	89,48	8,95
2	100	108	300	19,6	80,4	8,04
3	300	108	200	28,87	90,38	27,11
4	300	316	200	25,58	91,47	27,44
5	300	316	200	29,3	90,23	27,07
6	500	502	100	40,76	91,85	45,92
7	500	502	300	40,93	91,81	45,91

Os dados apresentados indicam que a maior percentagem de remoção foi encontrada no ensaio 6 (500 e 100 rpm), com remoção de 91,85% do óleo emulsionado, com capacidade de remoção de 45,92 mg de óleo emulsionado por grama de argila BSN 02 organofílica.

No ensaio 7 (500 e 300 ppm), é possível observar um percentual de remoção de 0,04% menor em relação ao apresentado no ensaio 6, que foi de 91,85%, podendo assim ser considerado tão eficiente quanto o ensaio 6.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise de variância (ANOVA) foi realizada com o objetivo de avaliar os efeitos da concentração e agitação sobre a percentagem de remoção e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio.

Na tabela 13 encontram-se os dados referentes à análise de variância, obtidos para a remoção de óleo. Os resultados referentes à percentagem de remoção de óleo e a capacidade de remoção no equilíbrio, de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais no total de 7 experimentos, no sistema de remoção de óleo em emulsão, por meio adsorvente argila BSN 02.

Tabela 13 – Análise de Variância (ANOVA) para percentagem de remoção de óleo lubrificante referente à argila BSN 02.

FONTES DE VARIÇÃO	G.L	SOMA DOS QUADRADOS (SQ)	QUADRADO MÉDIO AJUSTADO (QM)	P
Efeito Principal	4	97,816	24,454	0,019
C_0	1	20,755	20,755	0,021
Am	1	47,481	47,481	0,01
$C_0 \times C_0$	1	9,140	9,140	0,047
$C_0 \times Am$	1	20,434	20,439	0,022
Erro	2	0,918	0,4588	-
Total	6	98,733	-	-

$R^2 = 0,9721$ $R^2_{max} = 0,9907$

No modelo para percentagem de remoção de óleo na argila BSN 02 organofílica apresentado na Tabela 13, mostra-se que, tanto o efeito principal como a curvatura são significativos ao nível de 5% de probabilidade. Observa-se significância para o fator principal concentração inicial de óleo (C_o), para o quadrado da concentração inicial (C_o) e para a interação concentração e agitação ($C_o \times A_m$). A Equação 8 expressa o modelo obtido para a percentagem de remoção de óleo na argila organofílica.

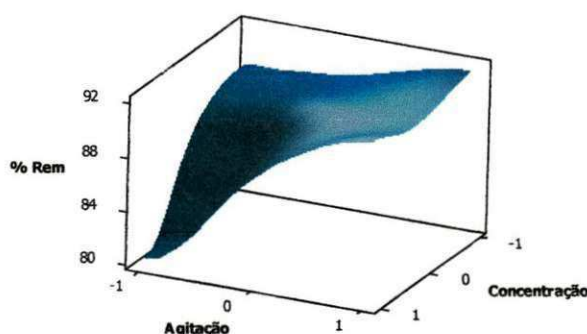
$$\%Rem = 90,69 - 2,278 C_o + 3,445 A_m - 2,309 C_o^2 + 2,261 C_o \times A_m \quad (8)$$

Pode-se dizer que o modelo apresentado é quadrático, visto que o valor de p para a curvatura ($C_o \times C_o$), apresentou-se menor que 0,05, agregando significância à esta fonte de variação. Desta forma, explica-se 97,21% do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2=0,9721$), sendo o valor máximo explicável dos dados igual a 99,07% ($R^2= 0,9907$), devido à contribuição do erro puro.

A superfície de resposta do modelo está ilustrado na Figura 14.

Figura 14: Superfície de Resposta ($\%Rem$) para a interação $C_o \times A_m$ na remoção de óleo.

Superfície de Resposta (% Rem) na remoção de óleo



Com relação à capacidade de remoção (q_{eq}), os dados obtidos constam na Tabela 14.

Tabela 14: Análise de Variância (ANOVA) para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio.

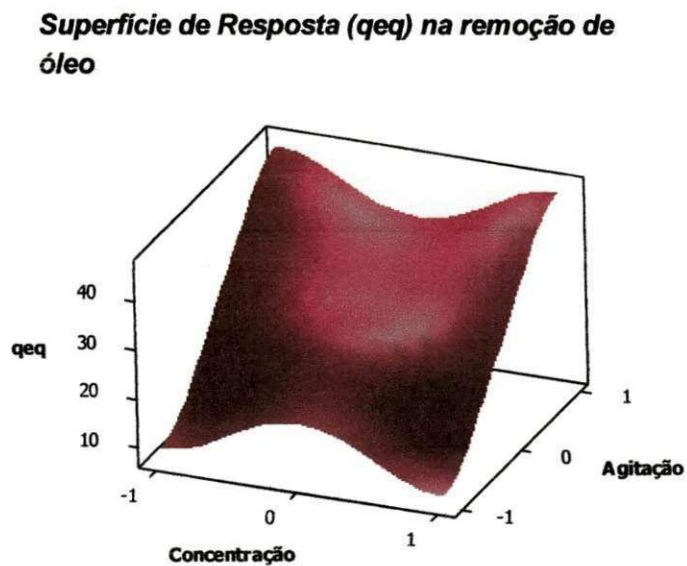
FONTES DE VARIÇÃO	G.L	SOMA DOS QUADRADOS (SQ)	QUADRADO MÉDIO AJUSTADO (QM)	P
Efeito Principal	4	1400,77	350,19	0
C_0	1	0,21	0,21	0,151
A_m	1	1400,36	1400,36	0
$(C_0 \times A_m)$	1	0,2	0,2	0,16
Curvatura	1	0	0	0,983
Erro	2	0,08	0,04	-
Total	6	1400,85	-	-

$R^2 = 0,9998$ $R^2_{\max} 0,9999$

Observa-se que para capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, apenas o efeito principal e a concentração inicial de óleo apresentam significância ($P = 0,000 \leq 0,05$). A curvatura não foi significativa ($P = 0,094 > 0,05$) e, portanto não afetam a variável de resposta (q_{eq}) significativamente. A Equação 9 revela o modelo sugerido, que explica 99,98% dos dados. Na Figura 15 está representada a superfície de resposta para o modelo.

$$q_{eq} = 27,208 + 18,710 A_m \quad (9)$$

Figura 15: Superfície de Resposta (q_{eq}) para a interação $C_o \times Am$ da argila BSN 02 na remoção de óleo.



5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- A argila BSN 02 modificada quimicamente (organofílica) foi preparada com sucesso, uma vez que a análise por Difração de Raios X evidenciou mudanças significativas nos valores das distâncias interlamelares da argila natural BSN 02, após o processo de organofilização.
- Os resultados referentes à espectroscopia na região do infravermelho comprovaram a intercalação do sal na estrutura da argila através do aparecimento de bandas características das ligações orgânicas CH_2 e CH_3 dos sais quaternários de amônio, além disso, as curvas mostram a mudança do caráter hidrofílico da argila natural para hidrofóbico na argila organofílica.
- A capacidade de adsorção nos solventes orgânicos estudados (gasolina, querosene e diesel) comprovou que a argila BSN 02 modificada quimicamente (organofílica), adsorveu mais eficientemente do que sua forma natural.
- O teste de Inchamento de Foster mostrou um alto grau de inchamento da argila na gasolina, antes e após a agitação.
- Os resultados obtidos a partir do sistema de banho finito para a remoção revelaram valores superiores a 90%.
- De acordo com o planejamento experimental foi possível obter a análise estatística dos parâmetros analisados para o processo de remoção de óleo lubrificante em sistema de banho finito, após os ajustes dos modelos matemáticos que melhor representaram os dados experimentais, ficou comprovado que o fator mais significativo na variável de resposta percentual de remoção total ($\%Rem$) foi a concentração inicial de óleo lubrificante, ficando evidente também que o mesmo fator influenciou na variável de resposta capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}).

6 SUGESTÕES

Com a finalidade de aperfeiçoar os estudos iniciados neste trabalho, seguem algumas sugestões para pesquisas futuras:

- Realizar o estudo de reutilização e descarte das argilas após a remoção do contaminante oleoso.
- Obter argilas organofílicas a partir de outros sais quaternários de amônio, e comparar os resultados com os obtidos neste estudo.
- Estudar o comportamento da argila BSN 02, em vários processos de banho finito e diferentes solventes orgânicos.

REFERÊNCIAS

AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. **Review of technologies for oil and gas produced water treatment.** Journal Hazard Materials, v. 170, p. 530–551, 2009.

AHMARUZZAMAN, M. **Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 143, p. 48–67, 2008.

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. **Adsorption of phenols from wastewater.** Journal Colloid Interface Science, v. 287, p. 14–24, 2005.

ALTHER, G. R. **Using organoclays to enhance carbon filtration.** Waste Management, v. 22, p. 507-513, 2002^A.

ALTHER, G. R. **Removing Oils from Waterwith Organoclays.** American Works Association Journal, v. 94, p. 115-121, 2002^B.

ALTHER, G. R. **Removing oil from water with organoclays.** Filtration Separation, v. 45, p. 22-24, 2008.

APHA American Public Health Association, Standard Methods for examination of water and wastewater, 16th Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, p.498-499. APHA, Washington, DC, 1985.

ASTM. **Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents – Designation: ASTM F726 –99.**

ASTM. **Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents – Designation: ASTM F716 –82 (Reapproved 1993).**

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, p. 965, 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, p.1-7, 2009.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S., **Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation**. Journal of Colloid and interface Science, v. 310, p. 411, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multi molecular layers**. Journal of the American Chemical Society, v. 60, p. 309-319, 1938.

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, p. 159, 2008.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade de águas interiores no estado de São Paulo, 2008**, São Paulo.

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

CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes**. Complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Resolução n. 430, de 13 de Maio de 2011.

CULLITY, B. D., **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley, London, 1978.

CUNHA, R. S. S. **Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas**. 2013, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

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**. 2002, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN/RN, Rio Grande do Norte.

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

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

DÍAZ, F. R. V. **Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay**. *Key Engineering Materials*, v. 189-191, p. 203–207, 2001.

DÍAZ, F. R. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. **A importância das argilas industriais brasileiras**. *Química Industrial*, v. 42, p. 33 – 37, 1992.

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

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency (EPA) – Types of Petroleum Oils. Disponível em: <http://www.epa.gov/emergencies/content/learning/crude.htm>, última atualização em 27/01/2011, acessado em 15/05/2013.

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

FOUST. S. A; WENZEL. A; CLUM P. W. C; MAU S. L; ANDERSE M. B. L; **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, Rio de Janeiro, 1982.

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

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

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

GONZÁLEZ, G.; FRANCO, Z. A.; TAVARES, A. F. C.; DIBAI, A. J. V.; PORTO, J. H. S. **Emulsões e borras (parte 1): teoria da formação e quebra das emulsões**, *Boletim Técnico*. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, vol. 31, p. 95-103, 1988.

GREENLAND D. J.; QUIRK J. P. **Adsorption of 1-n-alkyl pyridinium bromides by montmorillonite**, *Clays and Clay Minerals*, v. 9 p. 484-499, 1960.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press Inc. London, 2nd edition, 1982.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy (International Series in the Earth and Planetary Sciences)**. McGraw-Hill, New York, 1968.

JORDAN, J. W. **Organophilic bentonites: Swelling in organic liquids**, *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, v. 53, n. 2, p. 294-306, 1949.

JUANG, L. C.; LEE, C. K.; WANG, C. C.; HUNG, S.H.; LYU, M. D. **Adsorptive removal of acid red 1 from aqueous solution with surfactant modified titanate nanotubes**. *Environ Eng Sci*, v. 25, p. 519-528, 2008.

KÖNIG, T. N.; SHULAMI, S.; RYTWO, G. **Brine wastewater pretreatment using clay minerals and organoclays as flocculants**. *Applied Clay Science*, v. 67-68, p. 119–124, 2012.

KOZAK, M.; DONKA, L. **Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite**. *Journal of Physical and Chemistry Solids*, v. 65, p. 441-445, 2004.

LEE, S. M.; A, TIWARI, D. **Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview**. *Applied Clay Science*, v. 59, p. 84–102, 2012.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA S. M. L. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas**. *Cerâmica*, v. 54, p. 303-308, 2008.

LIMA, W. S. **Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro sanitário industrial**. 2011, 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

MAITI, S.; MISHRA, I. M.; BHATTACHARYA, S. D.; JOSHI, J. K. **Removal of oil from oil-in-water emulsion using a packed bed of commercial resin**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 389, p. 291-298, 2011.

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**. 4^o Congresso Brasileiro P & D em Petróleo e Gás, Campinas – SP, 2007.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Oxford University Press, p.332, 1989.

MOAZED, H.; VIRARAGHAVAN, T. **Removal of oil from water by bentonite organo-clay**. Periodical Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage. v. 9 (2), p.130–134, 2005.

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

MOTA, M. F. **Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos**. 2010, 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

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.

NAHIN, P. G. **Perspectives in applied organo-clay chemistry**, Clays and ClayMinerals, v. 10, p. 257-271, 1961.

NAVEAU, E.; DETREMBLEUS, C.; JÉRÔME, C.; ALEXANDRE, M. **Patenting Activity in Manufacturing Organoclays for Nanocomposite Applications**. Recent Patents on Materials Science, v. 2, p. 43–49, 2009.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CION E. A. P. P.; ARTORI, R. A. CAVALHEIRO, C. C. S. **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa**. Química Nova. v. 23, p. 6, 2000.

NORDVIK, A. B. **Oil and Water Separation in Marine Oil Spill Clean-up Operations**. Spill Science and Technology Bulletin, v. 3, p. 107-122, 1996.

OLIVEIRA G. C. de **Utilização de Adsorventes (Carvão Ativado e Argilas Organofílicas) no Processo de Separação de Emulsões Óleo/Água**. 2012, 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

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.

OWENS, N.; LEE, D. W. **The use of micro bubble flotation technology in secondary & tertiary produced water treatment - A technical comparison with other separation technologies**. 5th Produced Water Workshop Aberdeen, Scotland, 2007.

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

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

PARK, Y.; AYOKO, G. A.; KRISTOF, J. **A thermoanalytical assessment of an organoclay**. Journal Thermal Analysis Calorimetry. v. 104, p. 1-6, 2011.

PARK, Y.; AYOKO, G.; ERZSÉBET, H.; KURDI, R. KRISTOF, J.; FROST, R.L. **Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 393, p. 319-334, 2013.

PAUL, B.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. **Organosilane grafted acid-activated beidellite clay for the removal of non-ionic alachlor and anionic imazaquin**. Applied Surface Science, v. 257, p. 5552-5558, 2011.

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba.** 2003, 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

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. v. 660, p. 1031-1036, 2010.

RATOLA, N., BOTELHO, C.; ALVES, A. **The use of pine bark as a natural adsorbent for persistent organic pollutants – study of lindane and heptachlor adsorption.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 78, n. 2/3, p. 347-51, 2003.

REDDING, A. Z.; BURNS, S. E.; UPSON, S. E.; ANDERSON, E. F. **Organoclay sorption of benzene as a function of total organ carbon content.** Journal of Colloid and Interface Science. v. 250, p. 261–264, 2002.

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

RODRIGUES, S. C. G. **Preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistemas de separação emulsão óleo/água.** 2009, 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

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

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Performance of organophilic clay as adsorbent in the Oil/water separation process.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas. v. 4, n. 2, p. 049-058, 2010^B.

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

SANTANDER, M.; RODRIGUES, M. R. T.; RUBIO, J. **Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 375, p. 237–244, 2011.

SARKAR, M.; ACHARYA, P. K. **Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water**. *Waste Manag.* v. 26, p. 559–570, 2006.

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

SILVA, A. A, H. L. LIRA. **Estudo de Membranas Cerâmicas na Separação de Água/Óleo**, Monografia UFCG/ANP/PRH-25, Campina Grande- PB, Julho de 2003.

SILVA, E. L. **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água**. 2013, 78p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade Estadual da Paraíba, UEPB/PB, Paraíba.

SILVA, E. L., OLIVEIRA, G. C., CUNHA, R.S.S., ARAÚJO, I.N., RODRIGUES, M. G. F. **Utilização da argila sódica (BSN 01) organofílica na remoção óleo/água em sistema de banho finito**. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, Natal, 2013.

SILVA, M. L. P. **Remoção de Cádmiu de Efluentes Sintéticos pela Argila Bentonita**. 2005, 75p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

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

SILVA, 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.

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

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics.** Colloids and Surfaces A: Physicochem, Engineering Aspects, v. 272 p. 89-104, 2006.

STUART, B.; GEORGE, B.; McIntyre, **Modern Infrared Spectroscopy.** John Wiley & Sons: New York, 1998.

SUCIU N. A.; CAPRI, E. **Adsorption of chlorpyrifos, penconazole and metalaxyl from aqueous solution by modified clays.** Journal Environ Science Health B 44, p. 525-532, 2009.

TOR, A.; CENGELÖGLU, Y.; AYDIN, M. E.; ERSOZ, M. **Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud.** Journal Colloid Interface Science v. 300, p. 498–503, 2006.

VALENZUELA-DÍAZ F. R., SOUZA SANTOS, P. de, SOUZA SANTOS, H. **A importância das argilas industriais brasileiras.** Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992.

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

VIEIRA, H. A.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. **Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó.** Revista de Biologia e Ciências da Terra, v. 7, n.1, p. 11-20, 2007.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. **Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed.** Journal of Hazardous Materials, v. 176, p. 109–118, 2010.

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. **Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite.** Journal. Colloid Interface Science, v. 280, p. 27-35, 2004.

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

XI Y.; MALLAVARAPU M.; NAIDU R. **Preparation, characterization of surfactants modified Clay minerals and nitrate adsorption.** Applied Clay Science, v.48, p. 92-96, 2010.

YURI, P.; AYOKO, G. A.; KRISTOF, J. **A thermoanalytical assessment of an organoclay.** Journal Therm Anal Calorim. v. 104, p. 1-6, 2011.

YURI, P.; 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, p.292–305, 2011.

YURI, P.; GODWIN, A.; AYOKO, R. L. F. **Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media.** Journal of Colloid and Interface Science, IN PRESS, v. 354, p. 292-305, 2010.

ZHOU, Q.; XI, Y.; HE, H.; FROST, R. **Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p-nitrophenol on HDTMA organoclays-**

implications for the removal of organic pollutants from water. *Spectrochimica Acta Part. v.* 69, p. 835–841, 2008.

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

ZHU, L.; ZHU, R.; XU, L. **Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA montmorillonite hybrids.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 304, n. 1-3, p. 41-48, 2007.