

TRATAMENTO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA UTILIZANDO ARGILA VERMICULITA EXPANDIDA ORGANOFÍLICA E HIDROFOBIZADA

V. C. SILVA¹, J. S. ALBUQUERQUE¹, B. V. SOUSA¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química
E-mail: valdetecampossilva@hotmail.com, jonassantana25@gmail.com,
bianca@deq.ufcg.edu.br

RESUMO – A minimização dos impactos ambientais causados pelos diversos processos industriais vem se tornando uma preocupação constante na atualidade. A busca por materiais de baixos custos, alta capacidade de remoção de óleo e fácil disponibilidade são fatores importantes para a sua escolha. A argila vermiculita possui uma maior capacidade de adsorção de compostos apolares após um processo de expansão e hidrofobização. Esse trabalho tem como objetivo o tratamento de emulsões óleo/água utilizando a vermiculita expandida organofílica e hidrofobizada, avaliando capacidade de remoção de óleo em emulsões sintéticas. Nos difratogramas observou-se o aumento do espaçamento interlamelar da vermiculita, confirmando a organofilização e a hidrofobização. Através das micrografias observou-se a presença dos materiais orgânicos nas camadas interlamelares e na superfície do material. Ambas as vermiculitas tiveram boas capacidades de remoção e possuem potencial como adsorventes.

1. INTRODUÇÃO

Os argilominerais são pertencentes à família dos filossilicatos (do grego: phyllon= folha), que podem ser definidos como silicatos, contendo folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição Si_2O_5 . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorillonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (Rodríguez e Pinzón, 2001; Leite *et al.*, 2008; Kozak e Domka, 2004).

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

As argilas organofílicas são hidrofóbicas, diferentemente das sódicas que são hidrofílicas. Esta característica de serem hidrofóbicas confere a elas inchamento e dispersão em compostos orgânicos como, por exemplo, os derivados de petróleo (Van DOREN, 1987).

Tentativas de se utilizar a vermiculita, puramente expandida, no tratamento de águas contaminadas com óleos ou no combate a vazamentos de petróleo e seus derivados demonstraram que, apesar das suas altas porosidade e superfície específica, a vermiculita expandida possui baixa capacidade de adsorção de compostos orgânicos, havendo a necessidade da sua hidrofobização (MARTINS, 1992).

Este trabalho tem como objetivo o tratamento de emulsões óleo/água utilizando a vermiculita expandida organofílica e hidrofobizada, avaliando a capacidade de remoção de óleo em emulsões sintéticas.

2. METODOLOGIA

2.1. Expansão da vermiculita *in natura*

Inicialmente, mediu-se o peso e o volume de certa quantidade de vermiculita de tamanho uniforme (peneira Tyler de 200 mesh). Em seguida, colocou-se o material em cadinhos, levando-os ao forno mufla durante 15 min na temperatura de 800 °C, com o objetivo de eliminar a água adsorvida na vermiculita nas condições ambientais. Utilizando uma proveta graduada mediu-se o grau de expansão (GE), através da razão entre o volume da vermiculita expandida e *in natura*. De acordo com a Equação 1 foi calculado o GE:

$$GE = \frac{V_{exp}}{V_{in}} \quad (1)$$

2.2. Organofilização da vermiculita expandida

Inicialmente prepararam-se dispersões contendo 800 mL de água destilada e 20 g de argila. A argila foi adicionada aos poucos, sob agitação mecânica e aquecimento a 80 °C por 25 min. Em seguida foi preparada uma solução aquosa do sal quaternário de amônio (Brometo de Cetiltrimetilamônio) na proporção de 100% da capacidade de troca catiônica (CTC), adicionando à mistura e mantendo sob agitação por 30 min. Após esse período os recipientes foram fechados e mantidos a temperatura ambiente por 24 horas. Os materiais foram lavados, filtrados com água destilada e, secos em estufa a 80 °C por 24 horas. O material seco foi desagregado e peneirado em peneira Tyler de 200 mesh.

2.3 Hidrofobização da vermiculita expandida

O hidrofobizante utilizado neste trabalho foi a cera de carnaúba líquida. Inicialmente pesou-se cerca de 10 g de vermiculita expandida e a colocou em um erlenmeyer. Aqueceu-se o sistema até 200 °C em uma manta aquecedora isolada termicamente com papel alumínio para evitar perda de calor. Em seguida, adicionou-se 10% em peso da cera de carnaúba, agitando com

um bastão de vidro para homogeneizar a mistura durante 2 min. Deixou-se o sistema esfriar a temperatura ambiente e depois passou o material em peneira Tyler de 200 mesh.

2.4 Preparação das emulsões óleo/água

Para a obtenção das emulsões utilizou-se o óleo lubrificante mineral da PETROBRAS. Após a realização de cálculos obteve-se as concentrações iniciais de óleo em solução, sendo a concentração inicial uma das variáveis independentes para a realização do planejamento fatorial com pontos centrais. Foram preparadas amostras de 250 mL de água e sob agitação foi adicionado o cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 5000 ppm para simular a salinidade da água do mar. As amostras foram agitadas à 17000 rpm por 20 minutos para garantir a completa formação da emulsão água e óleo. As amostras foram acidificadas até um pH de aproximadamente 2 para evitar a aderência de gotículas de óleo na parede do recipiente e coagulação da mesma. A Tabela 1 apresenta a matriz das variáveis de entrada utilizadas no Planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o óleo sobre a vermiculita organofílica e hidrofobizada.

Tabela 1 - Matriz dos ensaios, os níveis reais e codificados das variáveis do Planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais

Experimentos	Fatores		Níveis	Concentração (ppm)		Tempo (horas)
	Concentração	Tempo		Organofílica	Hidrofobizada	
1	-	-	(-1)	108,67	108,67	1
2	+	-	(+1)	187,00	187,00	3
3	-	+	(-1)	108,67	108,67	1
4	+	+	(+1)	187,00	187,00	3
5	0	0	0	117,67	151,00	2
6	0	0	0	117,67	151,00	2
7	0	0	0	117,67	151,00	2

2.5 Realização dos Ensaios de Banho Finito

Os ensaios foram realizados seguindo-se a matriz de ensaios. Pesou-se 0,5 g de vermiculita e colocou-a em contato com 50 mL das emulsões com concentrações iniciais definidas na Tabela 1. O conjunto (emulsão óleo/água + vermiculita organofílica e hidrofóbica) foi mantido sob agitação mecânica média em uma mesa agitadora durante os tempos de 1, 2 e 3 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

Percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (qeq): Os ensaios realizados através do HORIBA OCMA-350 foram utilizados para a determinação do teor de óleo presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Foi realizada a análise quantitativa sem a geração das curvas de espectrofotometria de infravermelho, devido à ausência do monitor acoplado ao equipamento. A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (qeq) foram obtidas através das Equações 2 e 3, respectivamente.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (3)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Grau de expansão (GE)

O resultado do grau de expansão da vermiculita *in natura* encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados do grau de expansão

Temperatura (°C)	M _{in} (g)	M _{exp} (g)	V _{in} (mL)	V _{exp} (mL)	GE
800	25,6760	23,3632	37,0	42,0	1,1351

De acordo com a Tabela 2 observou-se o aumento do volume da vermiculita com a diminuição da massa devido à evaporação de água. Valores de GE acima de 1,0 são considerados bons resultados de expansão (França e Luz, 2002). A expansão é uma técnica simples e bastante viável, pois o argilomineral adquire maiores capacidades para agregar na sua estrutura moléculas volumosas.

3.2. Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 1 estão apresentadas as Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV) da vermiculita *in natura*, expandida, organofílica e hidrofobizada, respectivamente.

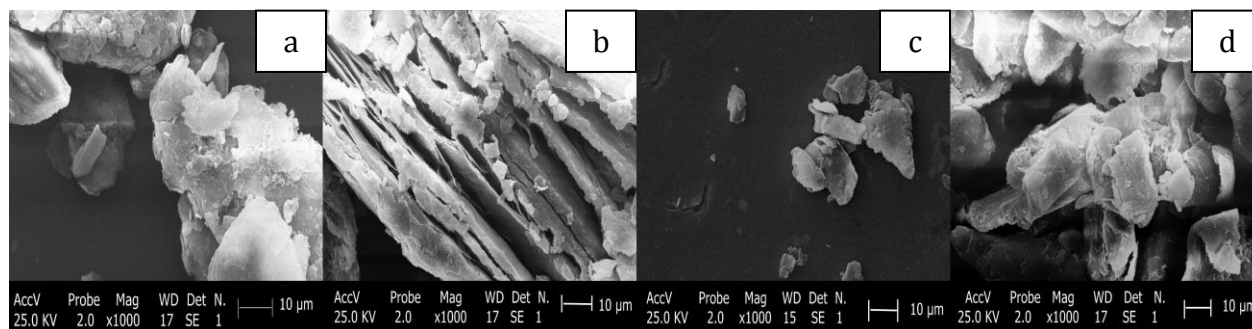


Figura 1- a) vermiculita *in natura*, b) vermiculita expandida, c) vermiculita organofílica e d) vermiculita hidrofobizada

Por meio de observações da micrografia da Figura 1a, observou-se uma estrutura compactada e escamosa, formada por aglomerados e pequenos espaçamentos, característica da argila vermiculita no estado natural. Na Figura 1b observou-se uma estrutura escamosa e menos compactada, com folhas bem delaminadas e aumento dos espaçamentos interlamelares do material, característica da argila expandida. Nas Figuras 1c e 1d verificou-se aglomerados mais consistentes e escamosos, que pode ser atribuído ao efeito do sal orgânico e da cera de carnaúba sobre a mesma, promovendo a aglomeração das partículas e preenchimento dos espaços vazios.

3.3. Difratometria de Raios X (DRX)

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentadas as curvas de Difração de Raios X para a vermiculita *in natura*, expandida, organofílica e hidrofobizada.

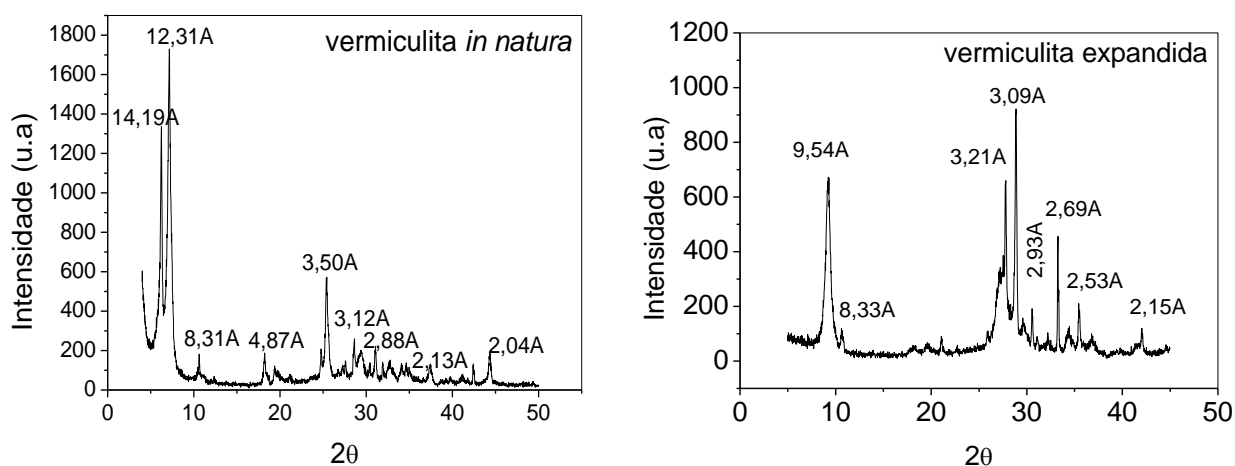


Figura 2 - curvas de Difração de Raios X para as vermiculitas *in natura* e, expandida.

Observou-se o pico característico da vermiculita com um espaçamento de 14,19 e 9,54 Å. Quando aquecida a uma temperatura maior que 800 °C, o pico característico da vermiculita apresentou uma redução na distância interplanar, sendo comprovada na Figura 2

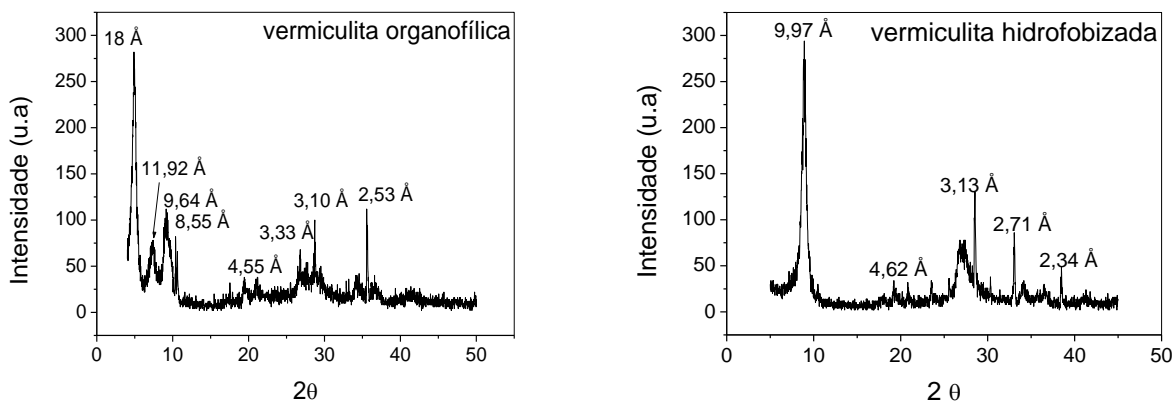


Figura 3 - curvas de Difração de Raios X para as vermiculitas organofílica e, hidrofobizada.

Observou-se na Figura 3 o pico com espaçamentos de 18 Å e 9,97 Å, característicos da vermiculita. Nos processos de organofilização e hidrofobização ocorreu o aumento dessa distância interplanar devido à intercalação do material orgânico entre as camadas interlamelares da vermiculita. Os demais picos são característicos de outros argilominerais.

3.4. Análises de concentração de óleo através das emulsões óleo/água utilizando o HORIBA OCMA-350

Os resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Porcentagem e a capacidade de remoção das vermiculitas organofílica e hidrofobizada.

Organofílica							Hidrofobizada			
E	C.t	T	C.r	C.f	%	q.e.q	C.r	C.f	%	q.e.q
	ppm	h	ppm	ppm		mg/g	ppm	ppm		mg/g
1	50	1	108,67	11,17	89,54	4,88	108,67	55,63	48,80	2,65
2	100	1	187,00	17,20	90,80	16,98	187,00	29,53	84,21	15,75
3	50	3	108,67	13,07	87,98	4,78	108,67	53,20	51,04	2,77
4	100	3	187,00	19,57	89,72	16,74	187,00	24,50	86,90	16,25
5	75	2	117,67	13,20	88,78	7,84	151,00	31,00	79,47	9,00
6	75	2	117,67	8,20	93,03	8,21	151,00	50,27	66,71	7,56
7	75	2	117,67	7,43	93,68	8,27	151,00	50,30	66,69	7,55

Legenda: E = ensaios da emulsão + vermiculita, C.t = Concentração teórica, T = Tempo de agitação (horas), C.r = concentração real, C.f = concentração final, % = porcentagem de remoção, q.e.q = capacidade de remoção.

Através da Tabela 3 observou-se que os melhores resultados de percentual de remoção (% Rem) da vermiculita organofílica na emulsão foram os ensaios 2 e 4 com 90,80% e 89,72%, respectivamente. Para a vermiculita hidrofobizada os ensaios 2 e 4 tiveram a melhor % Rem, com 84,21% e 86,90%, respectivamente. Para a capacidade de remoção (q_{eq}), os melhores resultados foram para os ensaios 2 (16,98) e 4 (16,74) respectivamente, da vermiculita organofílica e, para a vermiculita hidrofobizada os melhores foram para os mesmos ensaios com 15,75 e 16,25 respectivamente, demonstrando maior adsorção de óleo por grama de adsorvente.

3.5. Análise do planejamento fatorial

A Tabela 4 apresenta a saída do Minitab 16.0 para a ANOVA, referente à porcentagem de remoção de óleo, usada para determinar ao nível de 5% de significância quais fatores são significativos.

Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) para porcentagem de remoção para a vermiculita organofílica e hidrofobizada

Fonte de Variação	G. L.	Vermiculita organofílica			Vermiculita hidrofóbica		
		S. Q.	Q. M. A.	p-valor	S. Q.	Q. M. A.	p-valor
Efeito Principal	2	3,9924	1,9962	0,780	1275,52	637,76	0,079
Concentração	1	1,7424	1,7424	0,669	1269,45	1269,45	0,040
Tempo	1	2,2500	2,2500	0,630	6,08	6,08	0,770
C*T	1	0,0576	0,0576	0,936	0,05	0,05	0,978
Curvatura	1	9,2270	9,2270	0,372	17,76	17,76	0,625
Erro Residual	2	14,1650	7,0825	-	108,72	54,36	-
Puro Erro	2	14,1650	7,0825	-	108,72	54,36	-
Total	6	27,4420	-	-	1402,06	-	-
-	-	$R^2 = 48,38\%$			$R^2 = 92,25\%$		

Legenda: G.L = grau de liberdade, S.Q = soma quadrática, Q.M.A = quadrado médio ajustado, R^2 = coeficiente de determinação

A ANOVA apresentou o p-valor igual a 0,780 para a vermiculita organofílica e 0,079 para a vermiculita hidrofóbica, os quais são maiores que 0,05. Pode-se afirmar, então que o fator concentração para a vermiculita organofílica não foi significativo e para a vermiculita hidrofóbica influenciou na resposta e, o fator tempo, das duas vermiculitas, não influenciou na variável resposta (Conversão). O p-valor (0,936) (0,978), para a interação entre os fatores também foi maior que 0,05, logo a interação entre os fatores não influenciou na conversão.

4. CONCLUSÕES

Nos difratogramas confirmou-se o aumento da intensidade do pico característico da vermiculita para o material organofílico e hidrofobizado. As vermiculitas organofílica e hidrofobizada, apresentaram altos percentuais de remoção para as emulsões com concentração de 100 ppm tratadas por 1 e 3 horas de agitação. Os fatores tempo e a interação entre os fatores concentração e tempo não foram significativos ao nível de 5% de significância. O fator concentração foi significativo para a vermiculita hidrofobizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao CAPES/PET/DEQ/UFCG.

REFERÊNCIAS

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. *Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo*. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. p. 547-553, Recife. 2002.

HORA P. H. A.; TAVARES, M. R. S.; JÚNIOR, U. G. S. *Tratamento de águas residuárias através de argila modificada*. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB, 2009.

KOZAK, M.; DOMKA, L.; *Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite*. J. Physics and Chemistry of Solids, 65, 441-445, 2004.

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

MARTINS, J.M., *Processo Aperfeiçoado de Hidrofobização de Vermiculita Expandida*, Instituto Nacional da Propriedade Industrial, PI 9004025-A, 25/02/92, 1992.

RODRÍGUEZ-SARMIENTO, D. C.; PINZÓN-BELLO, J. A.; *Adsorption of sodium dedecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites*. Applied Clay Science, 18, 173-181, 2001.

VAN OPHEEN, H. *An introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed., John Wiley, New York, 1977.

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