



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL

DISSERTAÇÃO

**Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção
através de argila organofílica para separação óleo/água**

ELAINE LOPES DA SILVA

CAMPINA GRANDE
FEV/2014

ELAINE LOPES DA SILVA

**Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção
através de argila organofílica para separação óleo/água**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

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

CAMPINA GRANDE
FEV/2014

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

S586t Silva, Elaine Lopes da.

Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água [manuscrito] / Elaine Lopes da Silva. - 2014.

70 p. : il. color.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental".

1. Tratamento de efluente. 2. Argila BSN-01. 3. Remoção de óleo. 4. Organofiliação. I. Título.

21. ed. CDD 628.3

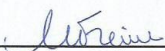
ELAINE LOPES DA SILVA

**Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção
através de argila organofílica para separação óleo/água**


Dissertação aprovada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Ciência e
Tecnologia Ambiental pelo Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
Ambiental da Universidade Estadual da
Paraíba- UEPB- Campina Grande- PB.

Aprovada em: 13 / 02 / 2014

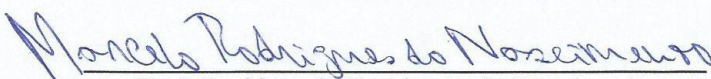
EXAMINADORES:



Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora



Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira
Examinador Interno



Prof. Dr. Marcelo Rodrigues do Nascimento
Examinador Externo

Campina Grande, Fev/2014

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

Salmos 18:32

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por ter me guiado até aqui, concedendo-me a graça de concretizar mais uma etapa importante em minha vida, por ter me dado coragem para superar todos os obstáculos encontrados ao longo do caminho.

Aos meus pais, Edmilson Silva e Maria do Socorro Lopes Silva, e irmãos, por tudo aquilo que eles representam na minha vida, por todo apoio e incentivo de continuar prosseguindo nesta caminhada.

À Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, por toda confiança, acolhimento, dedicação, compreensão, orientação, contribuição e por dispor recursos para o desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho.

Aos professores e a coordenação do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, pelo apoio e pelos conhecimentos transmitidos.

À Guilherme, Mariaugusta, Rochélia, Joseane, Liliane e Iwalisson pelo companheirismo dia após dia, auxílio nos experimentos iniciais e colaboração nas discussões dos resultados.

A todos que compõem o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pelos momentos vivenciados e pela troca de conhecimentos.

A todos os meus colegas de turma do Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

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

PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO MESTRADO

OLIVEIRA, G. C., LIMA, W.S., MOTA, M. F., SILVA, E. L., RODRIGUES, M. G. F. **ARGILA SÓDICA QUIMICAMENTE TRATADA UTILIZADA COMO ADSORVENTE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM EFLUENTES CONTAMINADOS.** 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, Natal – RN, 2013.

PATRICIO, A. C. L., SILVA, E. L., RODRIGUES, M. G. F. **AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DA ARGILA “CHOCOLATE A” NO PROCESSO DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO.** 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, Natal – RN, 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, Natal - RN, 2013.

SILVA, E. L., SILVA, M.M., RODRIGUES, M. G. F. **CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS (GASOLINA, ÓLEO DIESEL E QUEROSENE) EM ARGILAS MODIFICADAS (ORGANO-ATIVADA ÁCIDA).** 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, Gramado - RS, 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** In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, Natal - RN, 2013.

OLIVEIRA, G. C., SILVA, E. L., MOTA, M. F., RODRIGUES, M. G. F. **CAPACITY ADSORPTION STUDY OF TREATED BENTONITE FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION.** XXII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, Cancún - México, 2013.

MOTA, M. F., SILVA, E. L., OLIVEIRA, G. C., RODRIGUES, M. G. F. **CHEMICALLY TREATED CLAY AS ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANTS.** XXII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, Cancún - México, 2013.

OLIVEIRA, G. C., CUNHA, R. S. S., SILVA, E. L., PATRICIO, A. C. L., RODRIGUES, M. G. F. **EVALUATION OF CHEMICALLY TREATED CLAY USED AS ADSORBENT IN OIL/WATER SEPARATION.** XV International Clay Conference, Rio de Janeiro - RJ, 2013.

CUNHA, R. S. S., OLIVEIRA, G. C., SILVA, E. L., MOTA, J. D., RODRIGUES, M. G. F. **SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION IN OBTAINING ORGANOCLAY IN REMOVING GASOLINE IN FINITE BATH SYSTEM.** XV International Clay Conference, Rio de Janeiro - RJ, 2013.

SILVA, E. L., OLIVEIRA, G. C., CUNHA, R. S. S., RODRIGUES, M. G. F. **TECHNOLOGY FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION: ORGANOCLAY SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION.** XV International Clay Conference, Rio de Janeiro - RJ, 2013.

SILVA, E. L., OLIVEIRA, G. C., MOTA, M. F., RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas para desestabilização de emulsões óleo/água.** Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de catálise (IX ENCAT), Maceió - AL, 2012.

TRABALHOS SUBMETIDOS

SILVA, E. L., PATRICIO, A. C. L., OLIVEIRA, G. C., RODRIGUES, M. G. F. **Evaluating a sodic organoclay as adsorbent for removing oil/water in a synthetic wastewater.** Journal Materials Science Forum, 2014.

SILVA, E. L., ARAÚJO, I. N., RODRIGUES, M. G. F. **Organofilização de argilas Bentoníticas monocatiônica e policatiônica e seus efeitos de adsorção em compostos orgânicos.** 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

MEDEIROS, F. S., SILVA, E. L., RODRIGUES, M. G. F. **Caracterização da argila vermiculita natural expandida por método indireto e por energia de micro-ondas.** 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

JÚNIOR, G. E. L., SILVA, E. L., PAULA, G. M., RODRIGUES, M. G. F. **Obtenção de argilas organo-ativada ácida e organofílica visando a utilização de suas propriedades adsorptivas para remoção de poluentes orgânicos.** 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

ARAÚJO, I. N., SILVA, E. L., RODRIGUES, M. G. F. **Argila BSN 02 modificada organicamente utilizada na separação emulsão óleo/água em sistema de banho finito.** 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá-SP, 2014.

SILVA, E. L., ARAÚJO, I. N., RODRIGUES, M. G. F. **Análise estatística da adsorção de óleo em sistema de banho finito utilizando a argila BSN 01 organofílica obtida experimentalmente.** 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá-SP, 2014.

RESUMO

A geração de efluentes contaminados por compostos orgânicos, lançamento ou derramamento destes em corpos hídricos podem trazer graves problemas ambientais. A remoção de poluentes químicos na água apresenta-se como um dos problemas centrais em relação a questão da remediação ambiental. Neste sentido, a modificação química de argilas com sais quaternários de amônio, através de troca catiônica, tem ganhado crescente importância na área ambiental. Neste trabalho a argila BSN-01 organofílica foi avaliada como adsorvente no processo de remoção de óleo. A parte inicial deste trabalho teve como objetivo preparar a argila BSN-01 organofílica com o sal cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin). A caracterização da argila antes e após o tratamento químico (organofilização), utilizou-se das seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Adsorção Física de nitrogênio (método BET), Análises térmicas diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), Capacidade de adsorção em solventes orgânicos (gasolina, querosene e óleo diesel) e Teste de Inchamento de Foster. A continuidade do trabalho teve por finalidade avaliar a argila organofílica BSN-01 como adsorvente no processo de remoção de óleo de um efluente sintético, utilizando sistema de banho finito (Adsorção em batelada). Os ensaios em sistema de banho finito foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial 2^2 com 3 experimentos no ponto central, onde foram avaliadas duas variáveis: concentração inicial de óleo (100, 300 e 500 mg/L) e agitação mecânica (100, 200 e 300 rpm), que possibilitou observar as variáveis de respostas: percentagem de remoção total (%Rem) e capacidade de remoção em equilíbrio (q_{eq}). As técnicas de caracterização (DRX, FTIR, ATD/TG) evidenciaram a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila e mostraram que o processo de organofilização provocou mudanças em suas propriedades químicas, aumentando sua capacidade de adsorção, quando comparada a argila sem tratamento. Os testes de capacidade de adsorção e Inchamento de Foster comprovaram melhores resultados para a argila organofílica em relação à argila natural, independente do solvente orgânico utilizado (gasolina, querosene, óleo diesel), indicando a efetiva afinidade com tais solventes. Os testes em sistema de banho finito determinaram percentuais de remoção de óleo (%Rem) de até 96,66% e capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}) de até 48,33 mg/g, indicando que a argila BSN-01 tratada com Genamin é uma alternativa bastante significativa no processo de remoção de óleo.

Palavras-chave: Argila BSN-01; Organofilização, Adsorção; Remoção de óleo.

ABSTRACT

The generation of wastewater contaminated with organic compounds, release or spill into these water bodies can lead to serious environmental problems. The removal of chemical pollutants in water presents itself as one of the central issues regarding the issue of environmental remediation. In this sense, the chemical modification of clays with quaternary ammonium salts by cation exchange, has gained increasing importance in the environmental area. In this work the BSN-01 organoclay adsorbent was evaluated as the oil removal process. The initial part of this study aimed to prepare the organophilic clay BSN-01 with cetyl trimethyl ammonium chloride salt (Genamin). The Characterization of clay before and after chemical treatment (organophilization), we used following the techniques: X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR), Cation Exchange Capacity (CEC), X-ray Spectroscopy Energy Dispersive (EDX), Physical Adsorption of N₂ (BET), Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis (DTA/TG), adsorption capacity in organic solvents (gasoline , kerosene and diesel oil) and Tests for Swelling Foster. The continuing work aimed at evaluating the BSN-01 organoclay as an adsorbent in the process removal oil of a synthetic effluent using a system of finite bath (batch adsorption). The assays were performed according to a factorial design of experiments 2² with three experiments at the central point, where they were evaluated two input variables: initial concentration of effluent (100, 300 and 500 mg/L) and agitation (100, 200 and 300 rpm), allowed to observe the response variables: percentage of total removal (%Rem) and removal capacity at equilibrium (q_{eq}). The characterization techniques (XRD, FTIR, DTA/TG) showed the effective intercalation of quaternary ammonium cations in the interlayer of the clay and showed that the process of organophilization caused changes in their chemical properties , increasing its adsorption capacity when compared to clay without treatment. Tests of adsorption capacity and swelling of Foster proved better results for the organoclay, regardless of the organic solvent used (gasoline, kerosene , diesel oil), indicating the effective affinity with such solvents. Tests in finite bath determined the percentage removal (% Rem) up to 96.66 % and removal capacity at equilibrium (q_{eq}) of up to 48.33 mg/g, indicating that the BSN-01 clay treated with Genamin is a significant alternative in the process of oil removal.

Keywords: BSN-01 clay, Organophilization, Adsorption, Removal oil

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Esquema geral da estrutura de argilas.....	23
Figura 2.	Esquema do processo de organofilização da argila bentonita sódica....	24
Figura 3.	Estrutura molecular do sal quaternário de amônio cloreto de cetil trimetil amônio, $R=C_{16}H_{33}$, R = Predominantemente C_{16}	27
Figura 4.	Fluxograma das etapas que constituem este trabalho.....	33
Figura 5.	Esquema das etapas de preparação da argila organofílica.....	35
Figura 6.	Comportamento da argila BSN-01: (a) Hidrofílica em dispersão aquosa sob agitação mecânica; (b) Após adição do Genamin (c) Hidrofóbia (Organofílica).....	36
Figura 7.	Isoterma de adsorção da argila BSN-01 natural.....	46
Figura 8.	Difratogramas de Raios X das amostras: argila BSN-01 natural (a) e argila BSN-01 organofílica (b).....	48
Figura 9.	Espectros na Região do Infravermelho das amostras: argila BSN-01 natural e argila BSN-01 organofílica.....	49
Figura 10.	Curvas de análises térmicas diferencial (ATD) das amostras: argila BSN-01 natural e argila BSN-01 organofílica.....	50
Figura 11.	Curvas de análises termogravimétricas (TG) das amostras: argilas BSN-01 natural e argila BSN-01 organofílica.....	51
Figura 12.	Capacidade de adsorção das amostras: argila BSN-01 natural e argila BSN-01 organofílica.....	52
Figura 13.	Inchamento de Foster da argila BSN-01 organofílica.....	54
Figura 14.	Superfície de Resposta (%Rem) para a interação $C_0 \times A_m$ na remoção de óleo.....	57
Figura 15.	Superfície de Resposta (q_{eq}) para a interação $C_0 \times A_m$ na remoção de óleo.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Técnicas de caracterização das amostras da argila BSN-01.....	37
Tabela 2.	Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de Inchamento de Foster.....	38
Tabela 3.	Matriz de Planejamento.....	39
Tabela 4.	Capacidade de Troca catiônica da argila BSN-01.....	44
Tabela 5.	Medidas de superfície da argila BSN-01.....	45
Tabela 6.	Constituição química da argila BSN-01 natural e organofílica.....	47
Tabela 7.	Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três pontos centrais para a argila organofílica BSN-01.....	55
Tabela 8.	Resultados obtidos em testes na remoção de óleo, sem agitação.....	56
Tabela 9.	Análise de Variância para percentagem de remoção de óleo.....	57
Tabela 10.	Análise de Variância para capacidade de remoção de óleo.....	58

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIPEIA	Associação Internacional para o Estudo das Argilas
ANOVA	Análise de Variância
Am	Agitação mecânica
Al^{3+}	Alumínio
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BSN-01	Betonita Sódica 01
$^{\circ}\text{C}$	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
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
L	Litro

LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LMPSol	Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos
Mg	Magnésio
Meq	Miliequivalente
min	Minutos
mL	Militro
mm	Milímetros
N ₂	Nitrogênio
NH ₃	Amônia
Na ⁺	Cátion Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
nm	Nanômetros
mg/L	Miligramas por litro
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.....	16
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 <i>Geral</i>	19
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 EFLUENTES CONTAMINADOS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	20
2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	21
2.3 ARGILAS ORGANOFÍLICAS COMO ADSORVENTES NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ ÁGUA.....	22
2.4 SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO.....	27
2.5 DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUO SÓLIDO (ARGILA) GERADO APÓS O PROCESSO DE REMOÇÃO DE ÓLEO.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 MATERIAIS.....	34
3.2 MÉTODOS.....	34
3.2.1 <i>Preparação da argila Organofílica</i>	34
3.2.2 <i>Caracterização da argila</i>	36
3.2.3 <i>Planejamento Experimental</i>	39
3.2.4 <i>Preparação das emulsões óleo/água</i>	39
3.2.5 <i>Banho Finito (Adsorção em batelada)</i>	40
3.2.6 <i>Determinação do teor de óleos e graxas</i>	40
3.2.6.1 <i>Procedimento da técnica (extração de óleo)</i>	41

3.2.6.2	Percentual de Remoção (% Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq}).....	41
3.2.7	<i>Análise Estatística dos Dados de Banho Finito</i>	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	44
4.1.1	<i>Capacidade de Troca Catiônica (CTC)</i>	44
4.1.2	<i>Adsorção Física de N₂ (Método de BET)</i>	45
4.1.3	<i>Espectrofotometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)</i>	46
4.1.4	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	47
4.1.5	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	49
4.1.6	<i>Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)</i>	50
4.1.7	<i>Capacidade de Adsorção</i>	52
4.1.8	<i>Inchamento de Foster</i>	54
4.2	PERCENTUAL E CAPACIDADE DE REMOÇÃO.....	55
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	56
4.3.1	<i>Análise de Variância ANOVA para percentagem de remoção (%Rem)..</i>	56
4.3.2	<i>Análise de Variância ANOVA para capacidade de remoção (q_{eq}).....</i>	58
5	CONCLUSÕES.....	60
6	SUGESTÕES.....	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios da indústria no novo milênio é conviver pacificamente com o meio ambiente em tempos de escassez de recursos hídricos. A geração de uma enorme quantidade de efluentes industriais, acompanhada da conscientização das conseqüências do descarte destes efluentes nos recursos naturais, tem obrigado a indústria a adotar novas políticas ambientais (AL-READHWAN *et al.*, 2005). Em função disto, as indústrias têm buscado cada vez mais alternativas econômicas e ecologicamente viáveis para o tratamento de seus efluentes, que são rigorosamente controlados pelas Legislações Ambientais vigentes, devido ao forte impacto que causam ao meio ambiente (SCHULZ, 2004).

Nos últimos anos, considerável atenção tem sido dada ao controle da emissão de efluentes oleosos e seu impacto ambiental. A poluição da água por óleo é especialmente nociva à vida aquática, porque diminui a penetração de luz e perturba o mecanismo de difusão de oxigênio. Consequentemente, remover óleo de efluentes é um importante aspecto no controle da poluição de várias indústrias (SRIJAROONRAT *et al.*, 1999).

Indústrias como a do aço, alumínio, alimentos, têxtil, couro, petroquímica e de acabamento de metais registram altos níveis de óleo nos seus efluentes. Estes poluentes podem estar presentes na forma livre, dispersa ou emulsificada, de acordo com o tamanho das partículas (CHERYAN & RAJAGOPALAN, 1998).

A exploração e o refino de petróleo são uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna, e seus derivados são empregados em vários destinos (OLIVEIRA *et al.*, 2005). O efluente de emulsões do tipo óleo-água é encontrado na indústria de petróleo durante sua produção, refinamento e ao longo de todo o processo e é chamado de água de produção ou água produzida. A cada barril produzido de petróleo são gerados três barris de água de produção (AHMADUN *et al.*, 2009). Para o descarte ou utilização dessas correntes líquidas, faz-se necessário o

adequado tratamento. No caso de descarte em corpos receptores, segundo a Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente o limite é de até 20 mg/L de óleos e graxas nesse tipo de efluente e especificamente para descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L (CONAMA, 2011).

Conforme Mohammadi *et al.* (2003) emulsões óleo/água são os principais poluentes emitidos pelos efluentes industriais e domésticos. As águas oleosas em canais subterrâneos e em zonas costeiras são problemas sérios de poluição da água e necessitam urgentemente de soluções.

Segundo Waelkens (2008) além das tecnologias de tratamento de efluentes já consagradas, como precipitação físico-química, filtração em meios porosos, tais como areia, carvão antracito, carvão ativado e tratamentos biológicos típicos (lodo ativado convencional, lodo ativado de aeração prolongada, filtros biológicos, etc.), surgiram nos últimos anos novas tecnologias como micro, nano e ultrafiltração por membrana, osmose reversa, ozonização e outras, por exemplo, a tecnologia da argila organofílica. De acordo com Alther (2008) dos materiais que estão disponíveis para a remoção de contaminantes da água, adsorventes eficazes e econômicos têm sido investigados e dentre eles, as argilas organofílicas têm chamado a atenção como materiais adequados para a remoção de produtos químicos tóxicos e produtos oleosos.

Coelho (2007) relata que a modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas. Elas podem ser modificadas com sais de amônio para a obtenção de argilas compostas de complexos orgânicos, denominados de argilas organofílicas. Este tipo de complexo apresenta grande interesse industrial e tem sido amplamente estudado. A mesma naturalmente hidrofílica torna-se organofílica resultante da troca dos seu cátions pelos cátions orgânicos (MENEZES *et al.*, 2008). A argila modificada por sais quaternários de amônio remove, de maneira eficiente, compostos orgânicos de baixa solubilidade em 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 modificadas quimicamente são utilizadas na remoção de óleo (ALTHER, 2002).

Uma série de pesquisas na obtenção de argilas organofílicas vêm sendo desenvolvida com a pretensão de utilizá-las nas indústrias para o tratamento de seus efluentes. Dentre estas as que vêm mostrando resultados promissores são as do grupo Esmectita, que é o nome dado a um grupo de alumino-silicatos que possui como principal argilomineral a montmorilonita (DNPM, 2001).

Portanto, este trabalho apresenta como proposta preparar, caracterizar e avaliar a argila BSN-01 organofílica como adsorvente no processo de remoção óleo/água, sendo de grande relevância para a área ambiental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 *Geral*

Avaliar, em escala de laboratório, o desempenho da argila BSN-01 organofílica na remoção de óleo em um efluente oleoso sintético, através do processo de adsorção.

1.1.2 *Objetivos específicos*

- Obter argila organofílica a partir de argila esmectítica sódica natural BSN-01, utilizando o sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin).
- Caracterizar a argila natural e a argila organofilizada através das técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Adsorção Física de nitrogênio (método BET) e Análises térmicas diferencial e termogravimétrica (ATD/TG).
- Avaliar a capacidade de adsorção da argila e o grau de expansão da mesma através dos testes de Inchamento de Foster e de capacidade de adsorção em diferentes solventes, tais como, gasolina, querosene e diesel.
- Testar a eficiência de adsorção da argila organofílica em ensaios de banho finito em emulsões óleo/água sintéticas (100, 300 e 500 mg/L) e determinar o teor de óleo das soluções após o contato com os adsorventes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EFLUENTES CONTAMINADOS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS

A exploração e o refino de petróleo são uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna, e seus derivados são empregados em vários destinos (OLIVEIRA *et al.*, 2005). As refinarias de petróleo são no geral, grandes consumidoras de água, gerando assim grandes quantidades de efluentes. A água é utilizada para diversos fins como produção de vapor d'água, água de processo, proteção contra incêndio e uso sanitário e doméstico, mas sua principal utilização é a refrigeração (DIEPOLDER, 1992).

Os efluentes oleosos são caracterizados por apresentarem composição bastante complexa, podendo conter óleo (mineral, vegetal ou sintético), ácidos graxos, emulsificantes, inibidores de corrosão, bactericidas e outros compostos químicos (GRYTA *et al.*, 2001).

De acordo com Cheryan & Rajagopalan (1998) o óleo é um poluente comum em uma ampla faixa de indústrias, como as de aço, alumínio, alimentos, têxtil, couro, petroquímica e de acabamento de metais que apresentam altos níveis de óleo nos seus efluentes.

Segundo Moosai & Dawe (2003) a legislação exige que os componentes dissolvidos e não dissolvidos sejam removidos do efluente antes do descarte. Conforme Gryta *et al.* (2001), grande parte dos efluentes oleosos apresenta-se na forma de emulsões óleo/água.

O óleo presente em solução aquosa pode apresentar-se sob as formas: livre, disperso e emulsificado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras, constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 µm; esse tipo de dispersão é facilmente removido por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 µm, também pode ser

removido por processos gravitacionais, contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais (SILVA, 2010). Rubio *et al.* (2002) relatam que nos fluidos orgânicos a separação óleo/água se torna especialmente difícil quando o óleo está emulsificado e, apresenta grau de dificuldade maior, quando o tamanho das gotas é pequeno ou quando as emulsões são quimicamente estáveis.

2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Adsorção é o nome do fenômeno no qual moléculas de uma fase fluida aderem em uma superfície sólida, sem modificação química. De um modo geral, a adsorção acontece como resultado de forças não balanceadas na superfície de um agente sólido, o adsorvente, e que seguram certas moléculas do fluido, o adsorvato, ao redor da superfície do sólido (SUZUKI, 1990).

A adsorção é um fenômeno físico-químico de superfície no qual uma substância de fase líquida ou gasosa é transferida para uma de fase sólida, permanecendo ligada por interações físicas ou químicas. Dependendo da natureza das forças envolvidas, são diferenciados dois tipos de adsorção: física ou fisissorção e química ou quimissorção (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física ocorre quando as forças de ligação entre as moléculas são fracas como as forças de van der Waals e as forças devido às ligações eletrostáticas de polarização. Este tipo de adsorção é reversível, pouco específico, é um processo rápido e geralmente limitado pelos fenômenos de difusão. Pode haver várias camadas de moléculas adsorvidas. A força das interações pode ser estimada pela energia de adsorção que está compreendida entre 10 e 50 kJ.mol^{-1} , considerada como fraca (SOMASUNDARAN, 2006). A adsorção física geralmente ocorre em temperaturas próximas ou abaixo do ponto de ebulição do meio de adsorção. A dessorção dos compostos pode ser obtida à mesma temperatura em que foi procedida a adsorção. O

aumento de temperatura acelera o processo de dessorção, pois disponibiliza facilmente a energia necessária para a evacuação das moléculas adsorvidas, permitindo a dessorção total. Os dados de uma adsorção física podem ser expressos através de equações empíricas, sendo as equações mais comuns para as isotermas de adsorção as de Freundlich e Langmuir (FOUST *et al.*, 1982).

Na adsorção química, segundo Somasundaran (2006), há o compartilhamento de elétrons entre os compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando na modificação da distribuição de cargas eletrônicas da molécula adsorvida, cujas forças de ligação são do mesmo tipo das ligações químicas. A energia de adsorção está compreendida entre 50 e 200 kJ.mol⁻¹, tornando o processo irreversível e lento. Este tipo de adsorção é muito específico, ocorrendo somente entre determinados adsorventes e compostos a serem adsorvidos. A adsorção química geralmente ocorre a temperaturas acima do ponto de ebulição do meio líquido de adsorção. Os compostos adsorvidos quimicamente só conseguem ser dessorvidos com uma grande quantidade de energia provida de aquecimento a altas temperaturas e é caracterizado por formar apenas uma única camada de substância na superfície do adsorvente.

2.3 ARGILAS ORGANOFÍLICAS COMO ADSORVENTES NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ ÁGUA

A fim de aumentar as alternativas de tecnologias para o tratamento de efluentes industriais foi introduzida no tratamento de água e águas residuárias a tecnologia da argila organofílica (WAELENS, 2008). Adsorventes de baixo custo têm sido desenvolvidos em laboratório. Pesquisas interessadas na produção de adsorventes alternativos para substituir o carvão ativado têm se intensificado nos últimos anos. Particularmente, as argilas têm chamado a atenção como materiais adequados para a remoção de óleos emulsificados em água (ALTHER, 2008; MOAZED *et al.*, 2005).

A argila é uma rocha constituída de minerais finamente divididos. Elas contêm uma classe de minerais característicos chamados de argilominerais, mas podem conter outros minerais, matéria orgânica ou impurezas. Elas geralmente adquirem plasticidade

quando umedecidas com água, possuem capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g, são duras quando secas e, se queimadas a temperaturas acima de 1000°C, podem adquirir dureza comparável à do aço (SOUZA SANTOS, 1989).

Os argilominerais são responsáveis pelas propriedades de interesse dentro das argilas. Segundo a definição da 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, conforme mostra-se na Figura 1; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2mm (VOSSSEN, 2009).

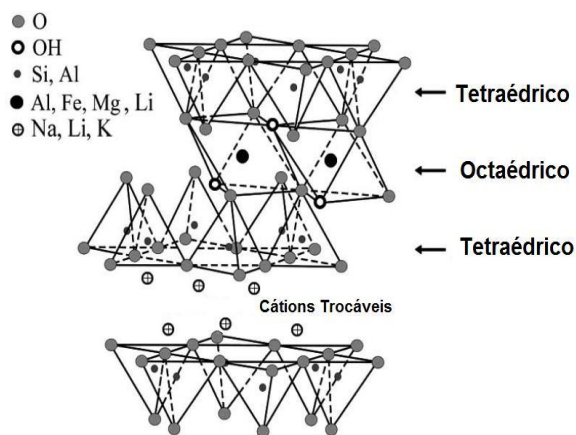


Figura 1. Esquema geral da estrutura de argilas.

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

A superfície da argila mineral é hidrofílica e essa característica torna a argila natural um adsorvente ineficaz na remoção de compostos orgânicos. Tal dificuldade tem sido superada pela introdução de moléculas de surfactante catiônico no espaço interlamelar, tornando assim a argila organofílica (PARK *et al.*, 2011).

A síntese das argilas organofílicas baseia-se nas interações que os minerais de argila podem ter com os compostos orgânicos (PAIVA *et al.*, 2008) e podem ser feitas

pela adição de sais quaternários de amônio (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). Na Figura 2 apresenta-se um esquema do processo de organofilização.

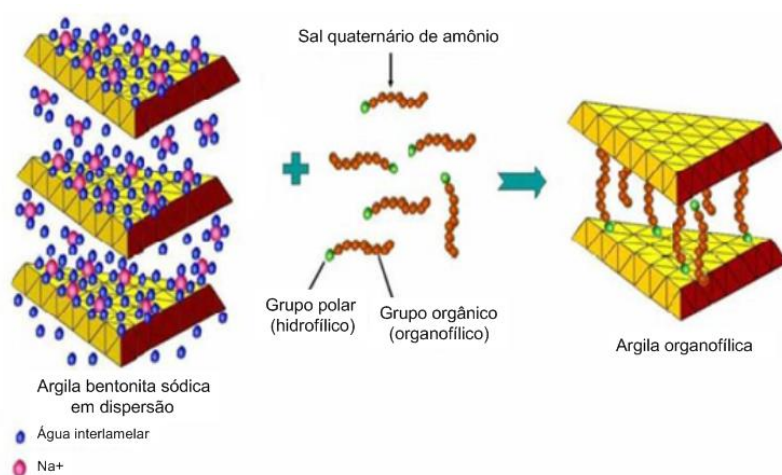


Figura 2. Esquema do processo de organofilização da argila bentonita sódica

Fonte: MARTINS *et al.*, (2007).

Nos últimos anos o volume de pesquisas e desenvolvimento de argilas organofílicas têm crescido consideravelmente, e como resultado inevitável do seu processo de desenvolvimento, muitas idéias têm surgido quanto ao seu potencial de aplicação (OLIVEIRA, 2012).

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

Almeida Neto *et al.* (2006) estudaram a argila Fluidgel organofilizada com o sal cloreto de alquil dimetil benzil amônio, em diferentes concentrações, destinada à adsorção de óleos, e verificaram que as amostras de argilas organofílicas apresentaram uma maior capacidade de adsorção quando comparadas à amostra sem tratamento.

Cabral *et al.* (2008) avaliaram a capacidade de adsorção e fizeram estudos comparativos das argilas organofílicas Verde - Lodo e Brasgel, através do teste de inchamento de Foster e verificaram que as amostras organofílicas apresentaram inchamentos similares nos solventes utilizados, mostrando-se promissoras no processo de separação água e óleo.

Rodrigues (2009) e Rodrigues *et al.* (2010), investigaram, experimentalmente, em escala de laboratório, o desempenho de argilas organofílicas como adsorventes em sistema de separação emulsão óleo/água. As argilas organofílicas foram preparadas partindo-se da argila Brasgel e Cinza e do sal quaternário de amônio brometo de cetil trimetil amônio. Para a argila Brasgel foram obtidos resultados, de percentual de remoção, de até 98,52% e capacidade de remoção de até 31,89 mg/g. Para argila Cinza, valores de até 99,26% em percentual de remoção e 32,46 mg/g para a capacidade de remoção. Os ensaios de banho finito (adsorção) comprovaram que as argilas organofílicas preparadas (Brasgel e Cinza) têm grande potencial na separação emulsão óleo/água.

Mota (2010) e Mota *et al.* (2011) investigaram o potencial da argila nacional Verde-Lodo como adsorvente no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito. Foi descrita a preparação e caracterização da argila Verde-Lodo modificada com sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e a mistura dos sais) visando avaliar o efeito da estrutura do sal nas propriedades da argila. As presenças dos sais nos espaços interlamelares foram confirmadas por Análise Térmica Diferencial. Os testes de Capacidades de Adsorção comprovaram as melhores eficiências das argilas Verde-Lodo organofilizadas com os sais quaternários de amônio em relação à argila na sua forma natural independente do

solvente utilizado. Os resultados dos testes de Inchamentos de Foster indicaram que as afinidades dos sais ocorreram nas argilas organofílicas avaliadas em todos os solventes orgânicos. As argilas organofilizadas também foram avaliadas para o processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito, os quais comprovaram que as argilas organofílicas preparadas têm grande potencial na separação emulsão óleo/água.

Silva (2011) preparou argilas organofílicas, a partir da argila Verde, em diferentes concentrações (80 e 100meq/100g de argila organofílica) do sal cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB). Os resultados de DRX, IV e TG demonstraram a efetiva organofilização da argila.

Oliveira (2012) caracterizou e comparou o uso de carvão ativado e argilas organofílicas como adsorventes no processo de separação óleo água, obtendo os melhores resultados para a argila tratada com o sal quaternário de amônio [cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin)]. De acordo com ensaios de Difração de Raios X verificou-se a obtenção de argilas organofílicas, pois as distâncias basais das argilas BSN-03 e BSN-04 foram modificadas, evidenciando que o sal quaternário de amônio foi intercalado. Os testes de Capacidade de Adsorção comprovaram as melhores eficiências das argilas organofílicas em relação às argilas na sua forma natural e ao carvão ativado, independentemente do solvente utilizado.

Cunha (2013) preparou, caracterizou e avaliou a argila Bofe organofílica, no processo de remoção de efluentes de derivados de petróleo em emulsões, utilizando sistema de banho finito. A combinação de técnicas (DRX, IV, e ATD/TG) mostraram que o sal quaternário de amônio (Genamin) foi intercalado na argila Bofe natural, evidenciando assim o processo de organofilização. Testes em banho finito determinaram o percentual de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}). Valores acima de 85% de remoção emulsão óleo/água foram atingidos, indicando que a argila Bofe tratada com Genamin é uma excelente alternativa no processo de remoção de óleo.

2.4 SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas (PAIVA et al, 2008). Apresentam um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia extensa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, que podem ser aplicados nas argilas sem agredir o meio ambiente, por serem compostos não tóxicos, biodegradáveis e com propriedades de tensoativos ou surfactantes (SILVA e FERREIRA, 2008).

Os cátions quaternários, como C_{16} ou C_{18} , permitem a formação de grandes galerias com maiores diâmetros entre as camadas 2:1 com propriedades hidrofóbicas, ou seja, com aumento do comprimento, isto é, do número de carbonos da molécula linear alquílica é possível conseguir que o cátion quaternário de amônio fique perpendicular ao plano das camadas 2:1 entre as quais está intercalado, provocando com isso um maior inchamento da distância interplanar das argilas (BARBOSA et al, 2010). A estrutura molecular de um sal quaternário de amônio é representada na Figura 3.

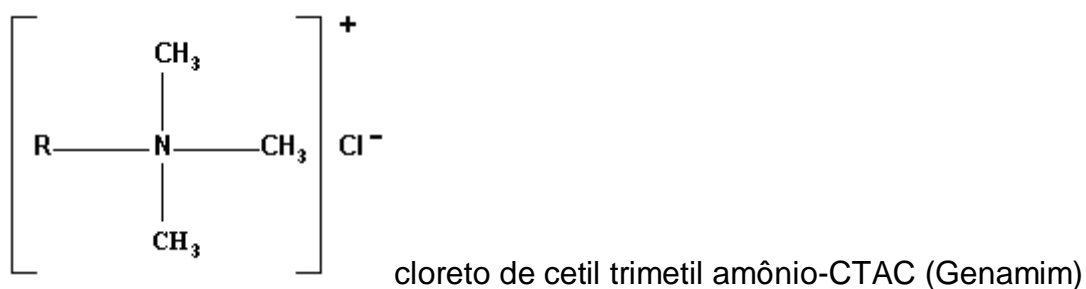


Figura 3. Estrutura molecular do sal quaternário de amônio cloreto de cetil trimetil amônio, $R=C_{16}H_{33}$, R = Predominantemente C_{16} .

Fonte: BARBOSA *et al.*, 2010

A utilização desses compostos orgânicos vêm sendo descrita na literatura em diversos trabalhos que envolvem a obtenção de argilas organofílicas (ARAÚJO, 2013; CUNHA, 2013; SILVA, 2012; SOUSA et al., 2011; MOTA, 2010; PAIVA et al, 2008).

2.5 DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUO SÓLIDO (ARGILA) GERADO APÓS O PROCESSO DE REMOÇÃO DE ÓLEO

A saúde humana e a qualidade do meio ambiente se degradam constantemente devido à quantidade cada vez maior de resíduos perigosos que são produzidos em processos industriais diversos. O manejo racional dos resíduos se encontra entre as questões mais importantes para a manutenção da qualidade do meio ambiente, visando o alcance de um desenvolvimento sustentável e ambientalmente saudável em todo o mundo (CNUMAD, 2001).

Os resíduos são gerados a partir de um processo produtivo, como subprodutos, ou gerados num sistema de tratamento. Reciclar é aproveitar um resíduo num processo produtivo, podendo ser o próprio que o gerou, ou como matéria-prima para outros processos industriais. O vocábulo surgiu na década de 1970, quando as preocupações ambientais passaram a ser tratadas com maior rigor, especialmente após o primeiro choque do petróleo, quando reciclar ganhou importância estratégica (RIELLA, 2010).

A grande variedade de resíduos sólidos e semi-sólidos gerados nas indústrias aliado à presença de substâncias potencialmente tóxicas tem exigido dos profissionais envolvidos no gerenciamento destes resíduos exaustivos esforços no sentido de buscar soluções apropriadas, sem prejuízo à saúde pública e ao meio ambiente (OLIVEIRA, 2003).

Os resíduos sólidos oleosos, em sua maioria, são denominados de borra oleosa (*oil sludge*), por suas características físico-químicas. A Norma N-2622 (PETROBRAS, 1998), define borra oleosa como o resíduo constituído pela mistura de óleo, sólidos e água, com eventual presença de outros contaminantes, normalmente classificados como Classe II (não inertes) e em alguns casos como Classe I (tóxicos ou perigosos) pela Norma Brasileira NBR 10004 (ABNT, 1987a).

A classificação dos resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública para que possam ser gerenciados adequadamente, são dispostas pela NBR 10.004/04 da ABNT.

De acordo com a ABNT NBR 10.004 (2004a) a definição de resíduo sólido é a seguinte: Todos os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nessa definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

A classificação dos resíduos sólidos segundo sua periculosidade é uma etapa primordial nos trabalhos com esse tipo de resíduo, assim, a ABNT através da norma 10.004 padroniza a classificação dos resíduos em duas classes, com três denominações:

- **Classe I - Perigoso**

Resíduos ou misturas de resíduos que apresentam risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, risco ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada. Possuem uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Os resíduos que, submetidos ao teste de lixiviação da NBR 10005 (ABNT, 1987b), apresentarem teores de poluentes no extrato lixiviado em concentração superior aos padrões constantes da Listagem 7: 'Limite Máximo no Extrato obtido no Teste de Lixiviação' da NBR 10004 (ABNT, 1987a), são classificados como perigosos.

- **Classe II A – Não-perigoso e não-inerte**

Resíduos ou misturas de resíduos que não se enquadram na classe I ou na classe II-b. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou

solubilidade em água. A grande maioria dos resíduos se enquadra nesta classe, por causa dos critérios adotados. Há resíduos Classe II mais ou menos tóxicos ou mais ou menos perigosos, que não chegam a ser perigosos como define a Classe I, nem são inertes como define a Classe II B.

- **Classe II B – Não-perigoso e inerte**

Resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, submetidos ao teste de solubilização da NBR 10006 (ABNT, 1987c), não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões definidos na Listagem 8: 'Padrões para o teste de solubilização' da NBR 10004 (ABNT, 1987a). Têm como característica um extrato solubilizado igual aos padrões de água potável.

De acordo com essa norma, a classificação pode ser realizada por duas principais maneiras:

- a) Por meio da realização de testes: lixiviação, solubilização, identificação da composição e características química.
- b) Pela identificação da natureza do processo industrial do resíduo.

Assim, sabe-se também que mesmo sem a realização de testes específicos, a origem do resíduo é capaz de revelar a sua periculosidade, porém, sem dar, subsídio para quantificá-la.

A busca por tratamentos eficazes que possam ser implementados a um custo acessível é um problema de difícil solução dentro do programa de gerenciamento de resíduos industriais. Alguns dos métodos que podem ser empregados no tratamento ou pré-tratamento desses resíduos são: incineração, co-processamento, landfarming, compostagem, aterros industriais, reatores biológicos, solidificação/estabilização e incorporação em indústrias cerâmicas (OLIVEIRA, 2003). Porém, a incineração apresenta problemas de poluição atmosférica e elevado custo; os aterros apresentam riscos para corpos hídricos e para a saúde pública, além de dificuldades operacionais e custos.

Alguns estudos referentes a regeneração/reutilização e destinação final de argilas contaminadas com óleo, podem ser destacados:

Foletto *et al.* (2003), desenvolveram um estudo com o objetivo de regenerar/recuperar uma argila comercial (Fulmont F180) utilizada como adsorvente e posteriormente descartada, de uma indústria de refino de óleos e reutilizá-la na clarificação do óleo de soja. O óleo residual contido na amostra foi extraído por solvente (hexano) e essa amostra foi posteriormente submetida a tratamentos ácido e térmico. A amostra regenerada apresentou-se altamente eficaz na clarificação do óleo de soja. Porém, o processo de extração por hexano sozinho é insuficiente para recuperar o poder clarificante da argila comercial estudada, por este motivo a amostra deve ser posteriormente submetida a etapa de calcinação à temperatura de 400 °C (no mínimo), visto que, o poder clarificante da argila regenerada apresentou-se fortemente dependente da temperatura a que a amostra é submetida durante o processo de ativação térmica. As amostras tratadas com ácido apresentaram baixo poder clarificante. Por outro lado, a capacidade de clarificação da amostra ativada termicamente na temperatura de 500 °C foi superior à da amostra comercial utilizada como referência.

Ma e Lin (2004) estudaram sobre a adsorção de β -caroteno do óleo de soja, tendo como adsorvente uma argila regenerada utilizando o tratamento térmico. Utilizando um espectrofotômetro de UV – Visível, foi possível medir a concentração de β -caroteno nos óleos, antes e após a adsorção. Os resultados experimentais indicaram que as eficiências de adsorção e de regeneração da argila regenerada foi de 90,5 e 94,4%, respectivamente. É possível elevar a taxa de adsorção aumentando-se a proporção de argila/óleo, velocidade de agitação ou temperatura.

Lin e Lin (2005) investigaram a cinética de adsorção de ácidos graxos livres residuais (AGL) do óleo de soja utilizando como adsorvente uma argila ativada (tratamento térmico) regenerada. As condições ideais de temperatura e tempo foram encontradas para a regeneração. Os resultados experimentais indicaram que a eficiência da adsorção foi atingida em 15 minutos.

Zhu *et al.* (2009) apresentam uma revisão sobre características e aplicações de métodos de regeneração de argilas organofílicas, como por exemplo: degradação biológica (bioregeneração), foto-oxidação assistida, extração química/dessorção, extração supercrítica e regeneração por dessorção térmica com a finalidade de fornecer algumas informações para os pesquisadores na escolha adequada ou desenvolvimento de novos métodos de regeneração de argilas organofílicas usadas no processo de remoção de compostos orgânicos. Destacam que, na maior parte destes métodos, têm de ser adicionados durante o processo de regeneração agentes químicos (por exemplo, agentes de extração e agentes de oxidação) ou agentes auxiliares (por exemplo, luz, calor), o que torna o processo eficaz e/ou rápido, mas com custos relativamente elevados. Enquanto que no método de bioregeneração, os micróbios podem crescer sem a adição de quaisquer agentes químicos ou auxiliares, reduzindo significativamente os custos. Deste modo, relatam que este método tem particular vantagem sobre outros métodos de regeneração de organofílicas utilizadas na remoção de compostos orgânicos. No entanto, uma desvantagem significativa em relação aos demais é que o tempo de processamento deste método de bioregeneração é bastante lento. Portanto, deve-se escolher o método de regeneração adequado de acordo com as características e fonte das argilas a serem regeneradas.

Meziti e Boukerroui (2011) regeneraram por métodos de tratamentos térmico e químico, uma argila ativada ácida, proveniente de uma refinaria de óleo e realizaram caracterizações com a finalidade de elucidar as alterações em sua estrutura cristalina. Os resultados da caracterização mostraram que os tratamentos térmico e químico (decomposição de NH_4Cl) não afetaram a estrutura da argila regenerada e nem as propriedades texturais. Além disso, a decomposição de NH_4Cl sob o efeito do calor provocou um aumento na microporosidade na argila regenerado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

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

Este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados para obtenção da argila organofílica, caracterização e avaliação acerca do desempenho desta argila na separação óleo/água de efluentes oleosos sintéticos, através do processo de adsorção.

Na Figura 4 é apresentada uma visão geral das etapas do trabalho que inicia-se pela obtenção da argila bentonita sódica 01 (BSN-01) organofílica, seguida de técnicas para caracterização da mesma e remoção de óleo do efluente sintético.

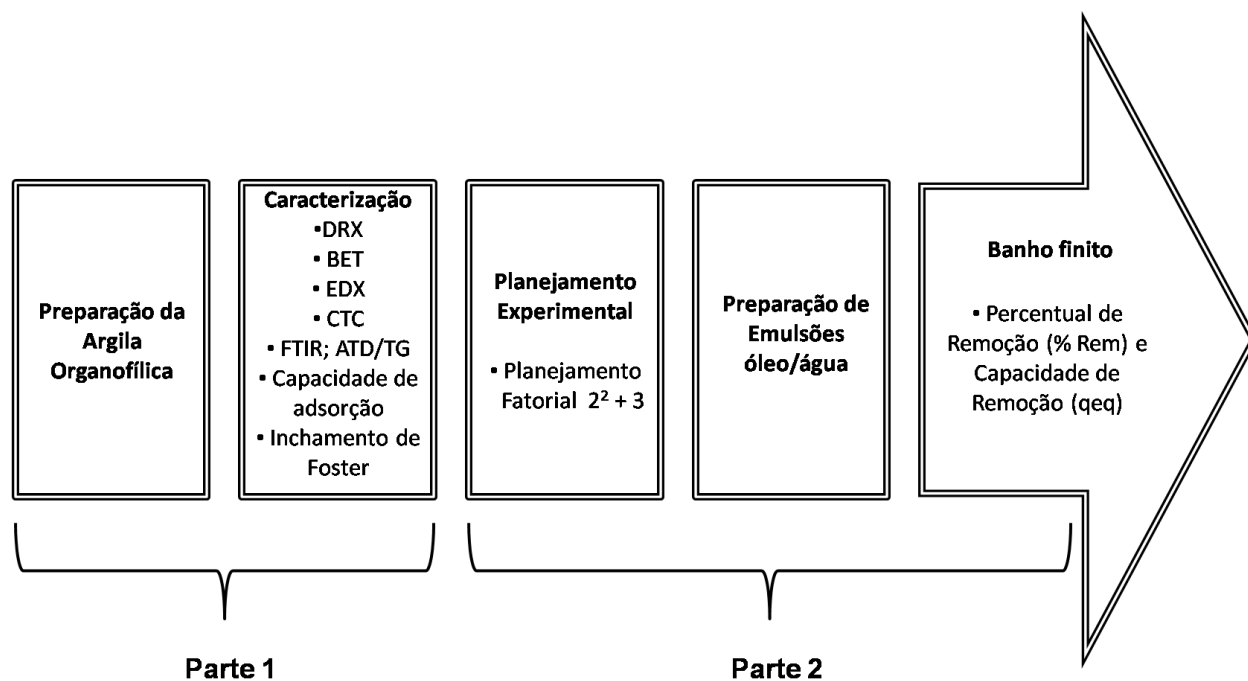


Figura 4. Fluxograma das etapas que constituem o trabalho.

Fonte: Própria, 2013.

3.1 MATERIAIS

- Argila Bentonítica Sódica (BSN-01) fornecida pela Bentonisa
- Sal quaternário de amônio: cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), (Clariant)
- Cloreto de sódio (NaCl), (Chemco)
- Clorofórmio P.A. (Synth)
- Solventes: Gasolina comercial, Diesel comercial, Querosene comercial e óleo lubrificante, marca Lubrax
- Vidrarias: béquer, bureta, balão volumétrico, frasco erlenmeyer, frasco kitassato, pipeta graduada, proveta, vidro de relógio
- Peneira (200 *mesh*), abertura de 0,005mm
- Tela de aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,005mm
- Agitador mecânico de alta velocidade (Marconi, MA 147)
- Agitador mecânico (Fisaton, 713D)
- Agitador magnético, 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 (Pró- análise, UV- 1600)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação da argila Organofílica

A argila foi preparada de acordo com o método desenvolvido por Pereira (2003), adaptado de Valenzuela-Díaz (1992), o qual propicia as trocas catiônicas com o sal cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), conforme o esquema ilustrado a seguir (Figura 5).

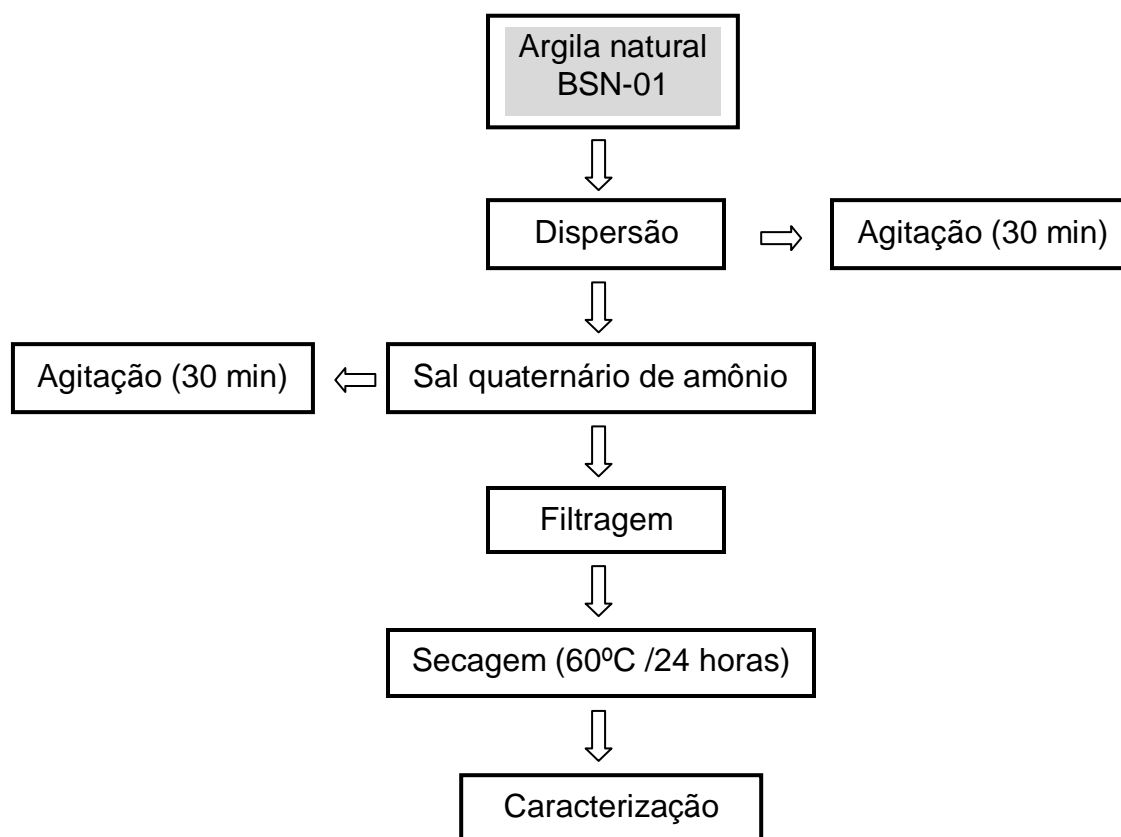


Figura 5. Esquema das etapas de preparação da argila organofílica.

Fonte: Própria, 2013.

Preparou-se inicialmente, uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32 g), sob agitação mecânica constante. Adicionando-se aos poucos a argila na sua forma natural a um becker contendo 768 ml de água destilada, logo após continuou-se a agitação por 30 minutos. Visto que a argila encontrava-se na forma sódica, não houve a necessidade de realizar a troca dos cátions interlamelares das argilas pelo sódio. Após a agitação o sal quaternário de amônio (Genamin) foi acrescentado na proporção de 100meq/100g de argila e agitou-se por 30 minutos. Ao terminar a agitação pode-se observar o carácter hidrofóbico adquirido pela argila, sendo este um indício visual da efetivação do processo de organofilização, como pode ser observado na Figura 6.

Ao término dessa etapa, realizou-se o processo de filtragem em funil de Büchner acoplado a bomba à vácuo, utilizando papel de filtro comum. O material foi lavado

sucessivamente com 4L de água destilada e o filtrado obtido foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas, sendo em seguida desagregado, moído, passado em peneira malha 200 *mesh*, e submetido à caracterização.

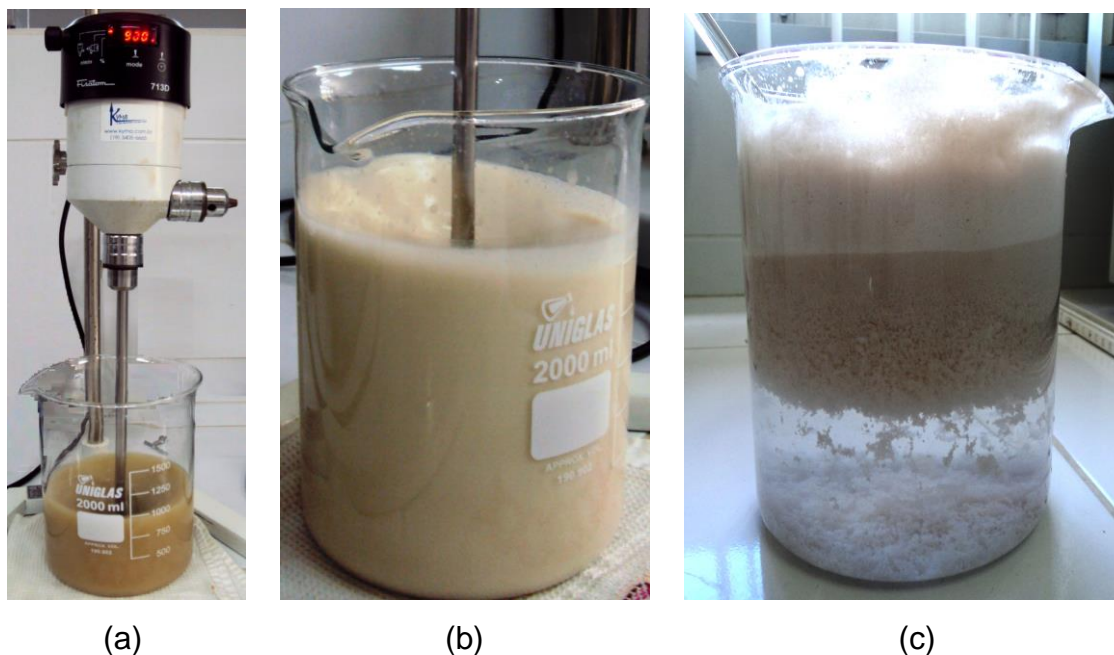


Figura 6. Comportamento da argila BSN-01: (a) Hidrofílica em dispersão aquosa sob agitação mecânica; (b) Após adição do Genamin (c) Hidrofóbia (Organofílica).

Fonte: Própria (2013).

3.2.2 Caracterização da argila

A argila natural e a argila organofílica foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- Adsorção Física de Nitrogênio (BET);
- Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX);
- Capacidade de troca catiônica (CTC);
- Difração de Raios X (DRX);
- Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR);
- Análises térmicas (ATD/TG);
- Inchamento de Foster;

- Capacidade de Adsorção.

Na Tabela 1 estão descritas todas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras natural e organofílica, da argila bentonita sódica BSN-01.

Tabela 1. Técnicas de caracterização das amostras da argila BSN-01.

Análises	Equipamento	Parâmetros/ Observações
Adsorção Física de Nitrogênio (BET)	Micromeritics – análise de área superficial e de porosidade, modelo ASAP 2020.	Método denominado BET (Brunauer, Emmett, Teller), permite estabelecer 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.
Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	Espectrofotômetro de Raios X - Shimadzu (modelo 720)	Permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido em pó. A análise foi efetuada quantitativamente.
Capacidade de troca catiônica (CTC)	Destilador de nitrogênio – Marconi, modelo MA 036 plus.	Permite estabelecer o valor da capacidade de troca catiônica (meq/100g) da argila, seguindo a norma ASTM D 7503-10.
Difração de Raios X (DRX)	Shimadzu, modelo XRD-6000.	Método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. Permite registrar a intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ), para a identificação de compostos cristalinos inorgânicos ou orgânicos. O aparelho possui 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 2 $^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50 $^\circ$.
Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	Espectrofotômetro de Infravermelho (AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P).	Técnica que permite observar a estrutura dos argilominerais. Baseia-se na propriedade que determinadas moléculas possuem de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho. As amostras foram analisadas em comprimento de onda na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} (CERTBIO-UFCG).

Análises térmicas (ATD/TG)	Shimadzu, modelo DTG 60H.	ATD é o método que permite medir a diferença de temperatura associada com mudanças químicas e físicas, de todas as reações e processos que envolvam a mudança de fase durante o aquecimento da amostra, incluindo desidratação e desidroxilação, estruturais. TG é o método no qual a variação da massa de uma dada substância é medida em função da temperatura. A razão de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de nitrogênio. Para ambas as análises, a temperatura máxima foi de 1000 °C e o padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) calcinado.
Inchamento de Foster	—	Permite avaliar o quanto a argila se dispersa e incha em compostos orgânicos, ou seja avalia a afinidade do sal quaternário de amônio com as moléculas orgânicas dos solventes (gasolina, querosene, óleo diesel). Teste baseado no Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners (ASTM D 5890-95). Foram adotados alguns parâmetros de avaliação, que estão apresentados na Tabela 2.
Capacidade de Adsorção	—	Permite a avaliação da capacidade de adsorção nos solventes orgânicos gasolina, querosene e óleo diesel, baseada no “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” através das normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99.

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

Inchamento	Faixa
Não-Inchamento	≤ 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	>8 mL/g

Fonte: Vianna *et al*, 2002.

As avaliações apresentadas na Tabela 2 para o teste do Inchamento de Foster, foram adotadas pelo laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

3.2.3 Planejamento Experimental

Nesta etapa foi adotado um planejamento fatorial experimental 2^2 , com três pontos centrais, para analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. As variáveis estudadas foram: concentração inicial (100 mg/L, 300 mg/L e 500 mg/L) e agitação mecânica (100 rpm, 200 rpm e 300 rpm) através da análise de variância – ANOVA, utilizando o *Software Minitab 16.1*. A matriz de planejamento é apresentada na tabela 3, totalizando 7 experimentos.

Tabela 3. Matriz de Planejamento.

Ensaio	Concentração (mg/L)	Agitação (rpm)	Fator (mg/L)	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

3.2.4 Preparação das emulsões óleo/água

Foram produzidas emulsões óleo/água (efluente sintético) com concentrações de 100 mg/L, 300 mg/L e 500 mg/L, para a realização dos ensaios de banho finito (adsorção em batelada).

Para a preparação das emulsões óleo/água foi utilizado o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Por meio de cálculos matemáticos determinou-se a quantidade de óleo a ser adicionado em água, obtendo-se as emulsões com as concentrações desejadas.

Para tornar as emulsões salinas, simulando a salinidade da água do mar, foi adicionado cloreto de sódio às emulsões na concentração de 5000 mg/L. Utilizou-se de agitação intensa, 17000 rpm, durante 20 minutos, suficiente para a formação das emulsões.

3.2.5 Banho Finito (Adsorção em batelada)

Tomando como base a matriz de planejamento, preparou-se os ensaios de banho finito. Adicionou-se 0,5 gramas do adsorvente a 50 mL das emulsões com concentrações de 100 mg/L, 300 mg/L e 500mg/L. Após esta adição, o conjunto (emulsão óleo/água + adsorvente) foi levado para a agitação mecânica, variando entre 100 e 200 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema (CURBELO, 2002). Em seguida, as amostras foram analisadas quanto ao teor de óleo. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras sem agitação.

3.2.6 Determinação do teor de óleos e graxas

Para a determinação da concentração de óleo presente na fase aquosa (emulsões óleo/água) utilizou-se análises de absorbância através de espectrofotômetro de UV-Visível. Foi preparada, inicialmente, uma curva de calibração de absorbância versus concentração de 0 a 100 (0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 100) mg/L de óleo.

O solvente utilizado foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorbância 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. Neste comprimento de onda são observadas as faixas referentes às ligações C-H de aromáticos presentes no meio, logo as análises foram lidas no mesmo.

3.2.6.1 Procedimento da técnica (extração de óleo)

Algumas variáveis importantes, no processo de extração do óleo remanescente, são consideráveis, como: quantidade de solvente, tempo de agitação e número de etapas de extração. Conforme Curbelo (2002), esse método foi padronizado e verificou-se que a relação solvente/volume da amostra foi de 1:1, tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra. Logo, determinou-se a quantidade de óleo presente na água pelo método do clorofórmio. A técnica consiste em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionar 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação de fase, coletou-se a fase solvente (clorofórmio + óleo) utilizando uma seringa. Então, realizou-se a leitura da absorbância, em 262 nm no espectrofotômetro. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

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

Utiliza-se a espectrofotometria de UV - Visível para a determinação de teor de óleos e graxas presentes na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Obteve-se a percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das Equações (1) e (2) respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

% Rem: percentagem de remoção

C_0 : Concentração inicial (mg/L)

C : Concentração final (mg/L)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C) \quad (2)$$

Em que:

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

V : Volume da solução (mL)

m : massa de adsorvente (g)

C_0 : Concentração inicial (mg/L)

C : concentração no equilíbrio (mg/L).

3.2.7 Análise Estatística dos Dados de Banho Finito

Para verificar se existem efeitos significativos entre a resposta média do tratamento foi realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance – ANOVA). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, se eles são ou não significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura a determinado nível de confiança (MINITAB, 2006; SILVA, 2010).

Pode-se encontrar um valor p para a estatística de teste, conforme critério de decisão:

- Se $p \leq 0,05$ há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade;
- Se $p \geq 0,05$ não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade.

Se houver curvatura, é válido usar um modelo quadrático.

A modelagem normalmente é realizada ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatorial (MONTGOMERY, 1996). No planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central o modelo que poderá ser adotado é o apresentado na Equação 3 admitindo-se que os resultados apresentem significância de todos os coeficientes e de suas respectivas interações.

$$\hat{V}R = \beta_0 + \beta_1 \times C_0 + \beta_2 \times Am + \beta_3 \times C_0 \times Am + \beta_4 \times C_0^2 + \beta_5 \times Am^2 + \varepsilon \quad (3)$$

Onde β_0 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 e β_5 são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que concentração (C_0) e agitação (A_m) representam os fatores adotados.

Em que:

$\hat{V}R$: Variável resposta;

β_0 : Média geral modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente à concentração inicial;

β_2 : Coeficiente do modelo referente à agitação;

β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação concentração e agitação;

β_4 : Coeficiente do modelo referente à interação da concentração ao quadrado;

β_5 : Coeficiente do modelo referente à interação da agitação ao quadrado;

ε : Erro experimental.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Na Tabela 4 está apresentado o resultado referente à capacidade de troca catiônica (CTC) para a argila BSN-01 natural.

Tabela 4. Capacidade de Troca catiônica da argila BSN-01.

Argilas naturais	CTC (meq/100g de argila)
BSN-01	85
BSN-02 (Araújo, 2013)	122
BSN-03 (Oliveira, 2012)	77
BSN-04 (Oliveira, 2012)	90

Segundo Souza Santos (1989) a determinação de CTC é muito útil para montmorilonitas e vermiculitas, para os demais grupos de argilominerais, isolados ou de mistura com minerais inertes não tem valores elucidativos apreciáveis porque não permite identificar univocamente o tipo de material presente. Os valores de CTC de argilas esmectitas relatados na literatura (Souza Santos (1992)), encontram-se na faixa de 3 a 150 meq/100g. Pereira (2007) afirma que esses valores altos de capacidade de troca catiônica, indicam que a argila apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas.

Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado de 85 meq/100g para argila BSN-01 natural, valor esse dentro da faixa esperada para argilas do tipo esmectita. As demais argilas (BSN-02, BSN-03 e BSN-04) também encontram-se dentro da faixa da literatura. Esses resultados

confirmam que cada argila, mesmo pertencente ao mesmo grupo, possui propriedades diferentes.

4.1.2 Adsorção Física de N_2 (Método de BET)

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados das propriedades texturais da argila BSN-01 natural.

Tabela 5. Propriedades texturais da argila BSN-01.

ARGILA	ÁREA BET ($m^2.g^{-1}$)	MICROPOROS	MESOPOROS
		Volume ($cm^3.g^{-1}$)	Volume ($cm^3.g^{-1}$)
BSN-01	49	$0,69 \times 10^{-2}$	$6,81 \times 10^{-2}$
BSN-02 (Araújo, 2013)	78	$1,17 \times 10^{-2}$	$8,69 \times 10^{-2}$
BSN-03 (Oliveira, 2012)	120	$1,1084 \times 10^{-5}$	$1,42651 \times 10^{-4}$
BSN-04 (Oliveira, 2012)	58	$1,0789 \times 10^{-5}$	$1,02385 \times 10^{-4}$

A argila BSN-01 natural apresentou uma área superficial específica de $49 m^2.g^{-1}$ valor típico de argilas esmectíticas brasileiras (LIMA; BRITO; RODRIGUES, 2011). Esse valor assemelha-se ao valor obtido por Oliveira (2012) para a Argila BSN-04, que foi de $58 m^2.g^{-1}$.

Na Figura 7 está representada a isoterma de adsorção de N_2 da argila BSN-01 natural, em que é possível observar uma forma clássica de isoterma de adsorção, classificada como tipo II, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoidal é frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (RHUTVEN, 1984).

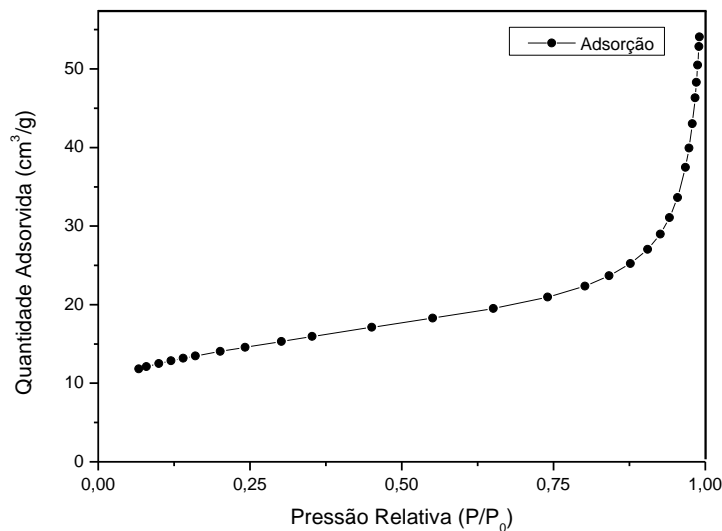


Figura 7. Isotherma de N₂ adsorção da argila BSN-01 natural.

Na região de baixa pressão, de $P/P_0 = 0$ a $0,2$, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e na superfície de microporos, se tais poros (diâmetro 0-2 nm) existem. Em altas pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), a adsorção da segunda e terceira camada ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos (4-40 nm). Finalmente, às pressões relativas $> 0,95$, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

4.1.3 Espectrofotometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados das composições químicas das amostras (argila BSN-01 natural e organofílica), na forma de óxidos.

Tabela 6. Composição química das amostras (argila BSN-01 natural e organofílica).

Composição Química	BSN-01 natural (%)	BSN-01 organofílica (%)
SiO ₂	59,03	60,47
Al ₂ O ₃	28,41	29,05
MgO	3,17	3,17
Fe ₂ O ₃	6,59	6,96
CaO	1,16	0,28
Na ₂ O	1,64	0,07
Total	100	

As amostras da argila BSN-01, tanto na sua forma natural quanto modificada quimicamente (organofílica) apresentam uma maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e de óxido de alumínio (Al₂O₃) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 80% e 89%, respectivamente. Também apresentam um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃). O magnésio, o cálcio e o sódio, estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis. Após a organofilização, observou-se uma redução significativa do óxido de cálcio e principalmente do óxido de sódio, decorrente da troca catiônica que ocorre com a intercalação dos cátions de amônia na estrutura da argila. Óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. (MENEZES *et al.*, 2009; GRIM, 1968).

Pode-se verificar que: (i) O conteúdo de SiO₂ é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo; (ii) O Al₂O₃ existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita; (iii) O Fe₂O₃ presente nas amostras está possivelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita (SOUZA SANTOS, 1992).

4.1.4 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 8 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras da argila BSN-01 natural e organofílica.

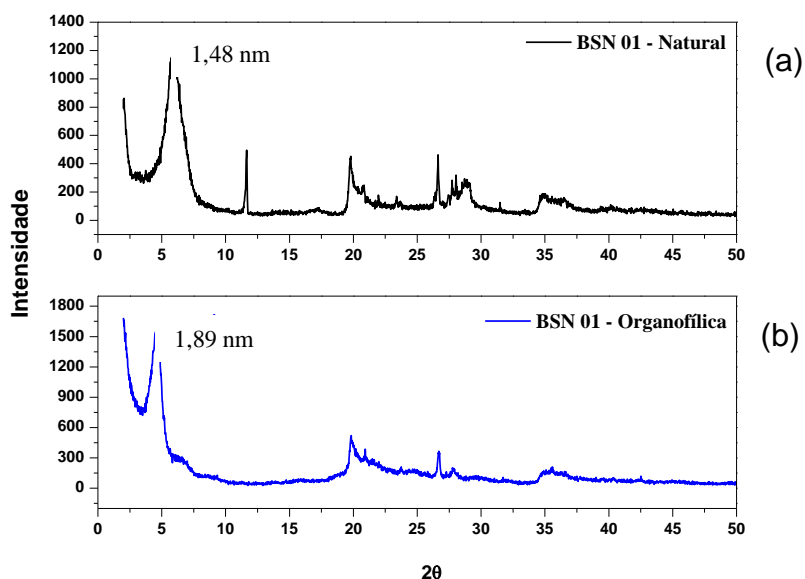


Figura 8. Difratomogramas de Raios X das amostras: argila BSN-01 natural (a) e argila BSN-01 organofílica (b).

Por meio dos difratogramas é possível verificar que a argila BSN-01 natural (Figura 8a) apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente $6,63^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de $14,88 \text{ \AA}$ (1,48 nm). Observam-se também outros picos que são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza (WANG et al., 2004 e XI et al., 2010). É possível verificar, a partir da Figura 8, que a argila natural evidencia a intensidade mais alta dos picos característicos da argila do tipo esmectíticos e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo 1,2 – 1,4 nm (MURRAY, 2006).

Na Figura 8b (argila organofílica), é possível observar um deslocamento de picos e um aumento do espaçamento basal de $14,88 \text{ \AA}$ para $18,93 \text{ \AA}$ (1,48 nm para 1,89 nm), ao comparar com a Figura 8a (argila natural). Esta diferença foi de $4,05 \text{ \AA}$ (0,41 nm). Esse aumento expressivo na $d_{(001)}$ da argila BSN-01 organofílica, confirma a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin) nas camadas interlamelares da argila. Essa expansão da camada da argila também foi encontrada na literatura independentemente do sal utilizado (SILVA et al., 2007 e RODRIGUES et al., 2010). Verifica-se ainda que a perda da organização perceptível ao se comparar a Figura 8a com a Figura 8b ocorre em função da saída de cátions trocáveis e entrada de

um ligante com maior caráter covalente como o sal quaternário de amônio, na estrutura da argila.

4.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Na Figura 9 estão apresentados os espectros na região do infravermelho da argila BSN-01 em suas formas natural e organofílica.

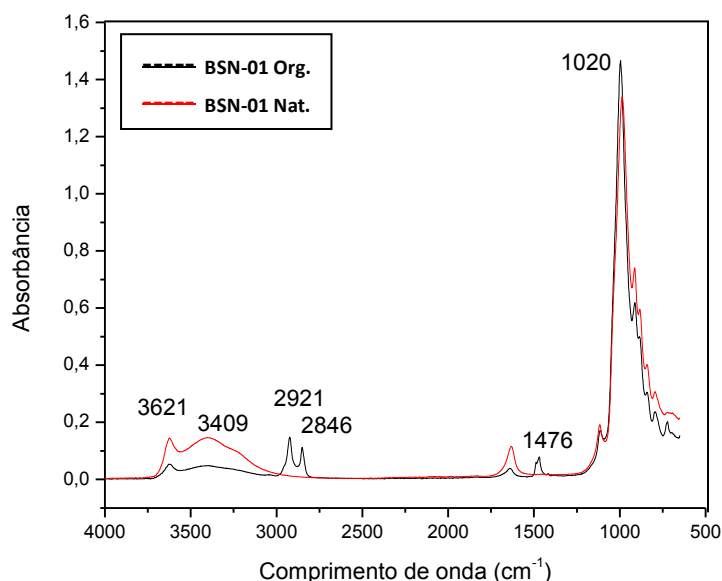


Figura 9. Espectros na Região do Infravermelho das amostras: argila BSN-01 natural e argila BSN-01 organofílica.

Ao analisar as bandas apresentadas nos espectros de infravermelho da argila BSN-01 natural e organofílica, na Figura 9, verifica-se a existência de bandas na região de 3620 - 3400 cm⁻¹ relativa ao grupo OH pertencente a água no interior das esmectitas (SUCHITHRA et al., 2012; WANG et al., 2013). Nesta mesma região para a argila organofílica nota-se uma diminuição na intensidade das bandas, indício da mudança no caráter hidrofílico para hidrofóbico, ou seja organofílico, da superfície da argila. As bandas na região entre 2950 – 2800 cm⁻¹ que surgem após a modificação obtida no processo de organofilização são características dos estiramentos das ligações CH₂, de modo que as bandas próximas a região 2900 cm⁻¹ são relativas aos

estiramento assimétrico e as próximas a 2800 cm^{-1} ao simétrico (NGUYEN *et al.*, 2013). Já as bandas próximas a 1480 cm^{-1} relacionam-se a flexão do grupo CH_3 (ZHOU *et al.*, 2008). Bandas presentes na região de 1020 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si. Pode-se destacar que a intercalação do sal cetil trimetil amônio nas camadas interlamelares da argila é confirmada através do surgimento das bandas referentes aos estiramentos do grupo CH_2 e da flexão do grupo CH_3 nos espectros da argila organofílica.

4.1.6 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Nas Figuras 10 e 11 apresentam-se as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) das argilas BSN-01 natural e organofílica.

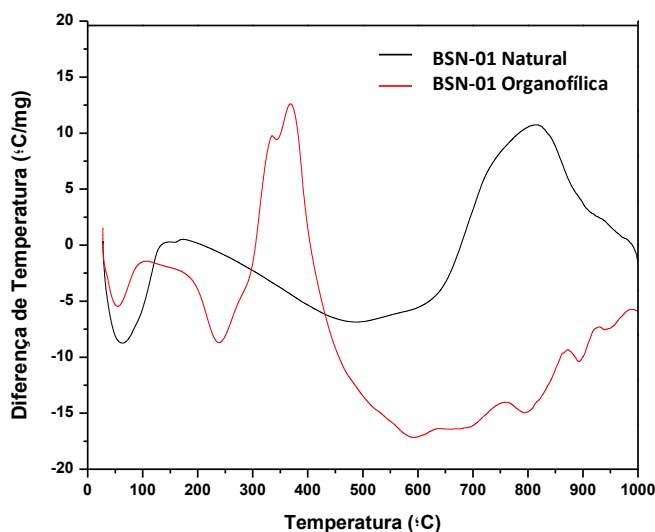


Figura 10. Curvas de análises térmicas diferencial (ATD) das amostras: argila BSN-01 natural e argila BSN-01 organofílica.

A análise térmica diferencial (ATD) para a argila BSN-01 sem tratamento revela pico endotérmico que ocorre entre $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $112\text{ }^{\circ}\text{C}$, o qual indica desidratação proveniente da perda de água livre adsorvida na superfície do material e entre $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à perda de matéria orgânica. E na faixa de temperatura a partir de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ picos exotérmicos, referentes à perda de água estrutural devido à deshidroxilação

das moléculas OH da argila relativa à hidratação dos cátions trocáveis (MALLAKPOUR & DINARI, 2011).

A presença de cátions orgânicos nas argilas aumenta o número de passos de decomposição térmica. Estudos mostram que a decomposição de argilas organofílicas acontece em quatro passos: (a) dessorção de água livre; (b) desidratação; (c) decomposição do surfactante; (d) desidroxilação da argila organofílica (HEDLEY, *et al.*, 2007; ZHOU, *et al.*, 2009; MALLAKPOUR & DINARI, 2011).

A curva de análise térmica diferencial obtida para a argila organofílica revela um pico endotérmico entre 27 °C e 89 °C, devido à perda de água livre adsorvida. Um pico exotérmico que ocorre entre 245 °C e 430 °C, atribuído à decomposição do sal quaternário de amônio (Genamin) intercalado na estrutura da argila. E na faixa de temperatura entre 467 °C e 750 °C ocorre um pico endotérmico relativo a perda de água estrutural, matéria orgânica restante e decomposição da estrutura da argila (SOUZA SANTOS, 1992).

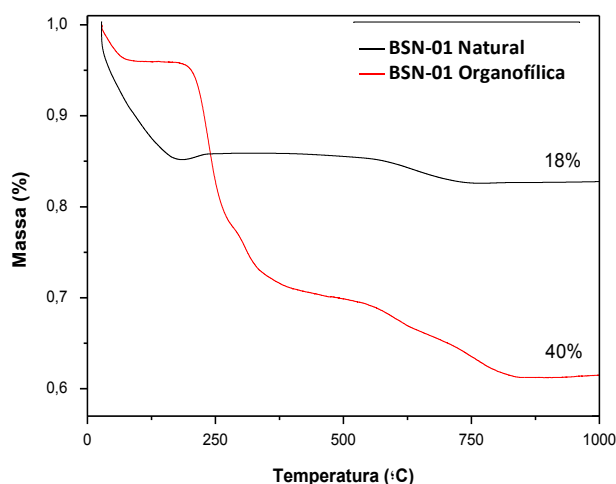


Figura 11. Curvas de análises termogravimétricas das amostras: argilas BSN-01 natural e argila BSN-01 organofílica.

Na Figura 11 apresentam-se as curvas de análise termogravimétrica para a argila BSN-01 natural e organofílica. Os valores de perdas totais de massa foram 18% e 40%, para a argila BSN-01 natural e para a argila BSN-01 organofílica, respectivamente. Considera-se três estágios de temperatura para a ocorrência das perdas totais de massa. No primeiro entre 40 °C e 190 °C, a argila natural apresentou

uma perda de 15%, ao passo que a argila organofílica apresentou perda de 5% referente a perda de água livre, ou seja, essa menor perda de água da argila modificada é indício da mudança na superfície de hidrofílica para hidrofóbica. Nas temperaturas entre 230 °C e 588 °C, ocorre o segundo estágio atribuído a decomposição do sal, em que a perda de massa para a argila natural foi de 1,0%, enquanto que a perda para a organofílica foi de 27%. E o terceiro estágio ocorre à temperaturas elevadas entre 600 °C e 1000 °C, onde a argila natural apresentou perda de 2% e a argila organofílica apresentou perda de 8%, referente a queima de resíduos de matéria orgânica relativa a amostra quimicamente modificada.

É notável em ambas as Figuras 10 e 11 que, a amostra de argila natural revela uma estabilidade bem superior, pois requer maiores temperaturas para a decomposição, devido as ligações de alto caráter iônico, devido aos cátions trocáveis.

4.1.7 Capacidade de Adsorção

Na Figura 12 são apresentados os resultados referentes aos testes de capacidade de adsorção que tem por finalidade avaliar o potencial das amostras: argila BSN-01 e argila BSN-01 organofílica como adsorventes em solventes orgânicos tais como gasolina, querosene e óleo diesel, utilizando a metodologia baseada nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99:

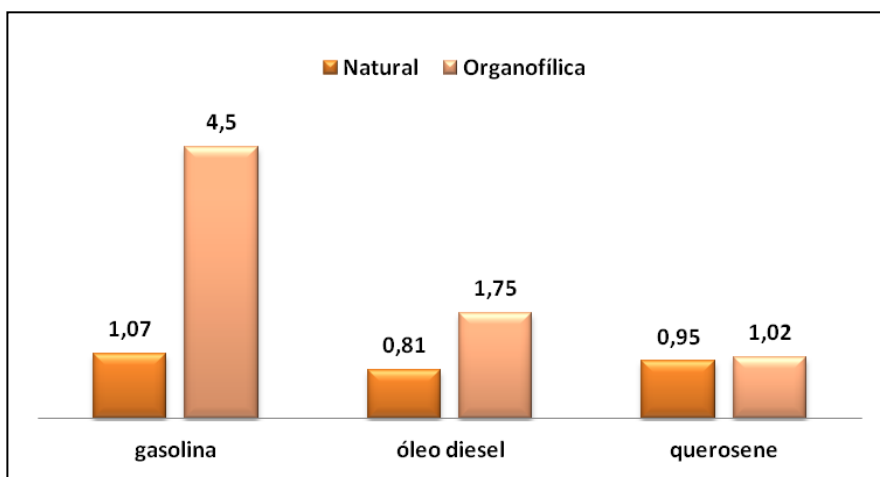


Figura 12. Capacidade de adsorção das amostras: argila BSN-01 natural e argila BSN 01 organofílica.

A superfície do argilomineral é hidrofílica e essa característica torna a argila natural um adsorvente ineficaz na remoção de compostos orgânicos (PARK *et al.*, 2011). A argila BSN-01 natural apresenta baixos valores de capacidade de adsorção, 1,07 para o solvente gasolina, 0,81 para o solvente óleo diesel e 0,95 para o solvente querosene, seguindo portanto a ordem: gasolina > querosene > óleo diesel.

Esta baixa eficiência de adsorção da argila natural é superada pela introdução de moléculas do sal quaternário de amônio-Genamin, nos espaços interlamelares da mesma, tornando-a assim organofílica (OLIVEIRA, 2012; CUNHA, 2013; ARAÚJO, 2013).

De acordo com os resultados expostos na Figura 12 é possível observar que a argila BSN-01 organofílica apresenta melhor adsorção dos compostos orgânicos, quando comparadas com sua forma natural. Este fato mostra que o processo de organofilização provocou mudanças nas propriedades químicas da argila, alterando suas propriedades para hidrofóbicas.

A argila BSN-01 organofílica apresentou um aumento significativo na quantidade de material adsorvido. Com relação ao solvente gasolina, a argila organofílica adsorveu 343% a mais do que a argila natural. No caso do óleo diesel, houve um aumento de 94% na quantidade de material adsorvido pela argila. O solvente querosene foi o que apresentou o menor aumento da capacidade de adsorção após a organofilização, em torno de 7%. Apresentando melhor resultado na seguinte ordem: gasolina > óleo diesel > querosene. A amostra BSN-01 organofílica mostrou melhor interação com o solvente gasolina. De acordo com Silva (2012) este fato pode ser explicado, levando-se em consideração que os resultados nos testes de adsorção podem estar relacionados com a viscosidade dos solventes, tendo em vista que a gasolina têm menor viscosidade, uma vez que os resultados de viscosidade são: diesel - 8 mPa.s (600rpm) e 3,5 mPa.s (300rpm); querosene - 2 mPa.s (600rpm) e 1 mPa.s (300rpm); gasolina - 2 mPa.s (600rpm) e 1 mPa.s (300rpm). Essa interação também pode estar relacionada diretamente à composição e estrutura química dos compostos orgânicos (SILVA *et al.*, 2011).

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

4.1.8 Inchamento de Foster

Na Figura 13 apresentam-se os resultados obtidos para o Inchamento de Foster da argila BSN-01 organofílica para os solventes: diesel, gasolina e querosene comerciais, antes e após agitação.

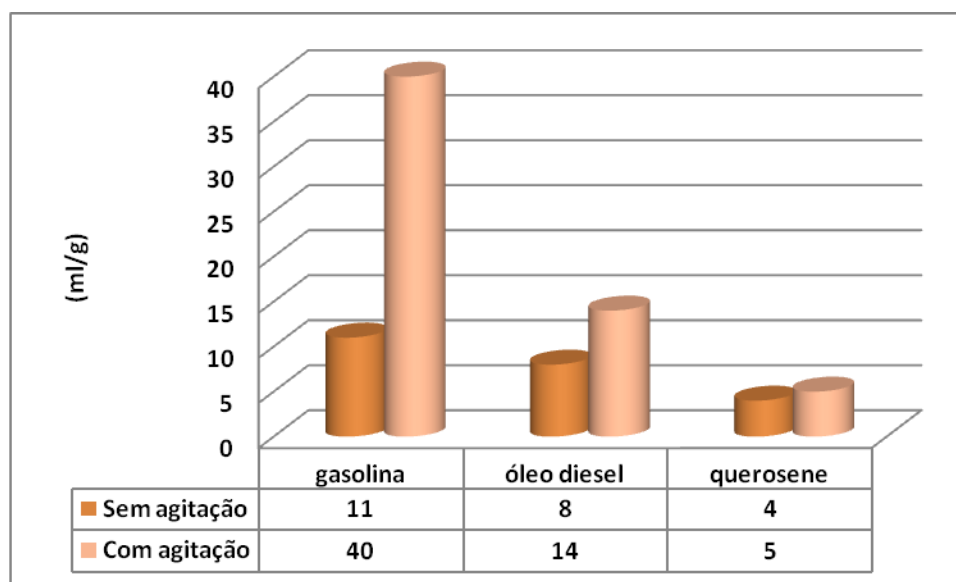


Figura 13. Inchamento de Foster da argila BSN-01 organofílica.

De acordo com a Figura 13, é possível observar alto inchamento para as amostras de argila organofílica nos compostos gasolina e diesel antes e após agitação e baixo inchamento em querosene antes e após agitação, resultados estes semelhantes aos encontrados por Mota (2010) ao avaliar o grau de expansão da argila verde lodo tratada com o sal quaternário de amônio cloreto de alquil dimetil benzil amônio. Observa-se que o processo realizado com agitação é mais eficiente no inchamento dos materiais organofílicos, esses resultados são esperados, pois com a agitação existe um maior contato do material com o solvente. A argila em sua forma natural não apresentou resultados de inchamento significativos.

4.2 PERCENTUAL E CAPACIDADE DE REMOÇÃO

Na Tabela 7 e 8 estão apresentados os resultados referentes a porcentagem de remoção de óleo (%Rem) e a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}), de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, totalizando 7 experimentos e para efeito de comparação, realizou-se 2 experimentos sem agitação, no sistema de remoção de óleo em emulsões óleo/água pela argila BSN-01 organofílica.

Tabela 7. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três pontos centrais para a argila organofílica BSN-01.

Ensaio	C_0 (mg/L) Teórica	Agitação (rpm)	C(mg/L)	% Rem	q_{eq} (mg/g)
1	100	100	23,11	76,89	7,69
2	500	100	16,71	96,66	48,33
3	100	300	14,36	85,64	8,56
4	500	300	22,08	95,58	47,79
5	300	200	43,45	85,52	25,65
6	300	200	42,45	85,85	25,76
7	300	200	45,65	84,78	25,44

C_0 : Concentração inicial de óleo; C: Concentração final de óleo; %Rem: porcentagem de remoção total de óleo; q_{eq} : Capacidade de remoção do óleo no equilíbrio (mg de óleo/g do adsorvente).

Os dados apresentados na Tabela 7, para os experimentos com agitação, indicam que a maior porcentagem de remoção total de óleo (%Rem) foi encontrada no ensaio 2, nas seguintes condições: fator de agitação de 100 rpm (rotação por minuto) e concentração inicial de óleo 500 mg/L (miligramas por litro), onde removeu-se 96,66% do óleo emulsionado. A maior capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}), obteve-se também no ensaio 2, nas mesmas condições, apresentando valor de 48,33 mg de óleo/g de argila.

Em contrapartida, o ensaio 1 apresentou a menor porcentagem de remoção nas condições: fator de agitação de 100 rpm e concentração inicial de 100 mg/L.

Tabela 8. Resultados obtidos em testes na remoção de óleo, sem agitação.

Ensaio	Co (mg/L) Teórica	Agitação (rpm)	C(mg/L)	% Rem	q _{eq} (mg/g)
1	100	0	58,39	41,61	4,16
2	500	0	85,78	82,84	41,42

De acordo com os experimentos sem agitação, em que os dados estão apresentados na Tabela 8, a argila BSN-01 consegue remover, 82,84% de óleo emulsionado, correspondendo à capacidade de remoção de 41,42 miligramas de óleo por grama de argila, em altas concentrações (500 mg/L). Entretanto, em baixas concentrações (100 mg/L) removeu-se apenas 41,61% de óleo.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi realizada a análise de variância (ANOVA) para avaliar os efeitos das variáveis independentes: concentração inicial e agitação mecânica, sobre as variáveis dependentes: percentual total de óleo removido (% Rem) e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}). A seguir, nas Tabelas 9 e 10, estão apresentados os resultados obtidos de acordo com o planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central, para o sistema de remoção de óleo em emulsão, por meio do adsorvente argila BSN-01.

4.3.1 Análise de Variância ANOVA para percentagem de remoção (%Rem)

Na tabela 9 encontram-se os dados referentes à análise de variância (ANOVA), obtidos para a remoção de óleo.

Tabela 9. Análise de Variância para percentagem de remoção de óleo

Fontes de Variação	GL	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	P
Efeito Principal	2	235,542	117,771	0,003
C ₀	1	220,803	220,803	0,001
A _m	1	14,739	14,739	0,020
C ₀ xC ₀	1	18,759	18,759	0,016
C ₀ xA _m	1	24,133	24,133	0,012
Erro	2	0,596	0,298	-
Total	6	279,029	-	-
R ² = 99,36% R ² _{max} = 99,79%				

Verifica-se efeito significativo de ambos os efeitos principais (concentração inicial de óleo (C₀) e agitação mecânica (A_m)) de acordo com o teste do valor p (valor p ≤ 0,05; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança, além disso, observa-se também efeito significativo da interação entre os fatores (C₀xA_m) e da curvatura (C₀xC₀). O efeito significativo da curvatura, sugere que os dados experimentais são ajustados e explicados pelo modelo quadrático, expresso pela equação (4):

$$\% \text{ Rem} = 85,38 + 7,430 C_0 + 1,920 A_m + 3,308 C_0^2 - 2,45 C_0 x A_m \quad (4)$$

O modelo, apresentado na equação 4, explica 99,36% referente ao comportamento dos fatores analisados, sendo o valor máximo explicável dos dados igual a 99,79% , devido à contribuição do erro puro. Este modelo mostra uma maior dependência da concentração inicial e uma influência positiva da agitação, no entanto, apresenta uma influência negativa da interação entre os dois fatores.

Na Figura 14 apresenta-se a superfície de resposta do modelo proposto.

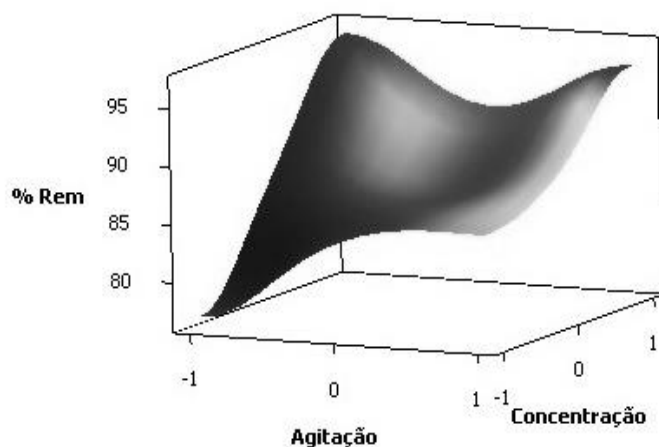


Figura 14. Superfície de Resposta (%Rem) para a interação $C_0 \times A_m$ na remoção de óleo.

4.3.2 Análise de Variância ANOVA para capacidade de remoção (q_{eq})

Na tabela 10 encontram-se os dados referentes à análise de variância (ANOVA), obtidos para a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}).

Tabela 10. Análise de Variância para capacidade de remoção de óleo.

Fontes de Variação	GL	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	P
Efeito Principal	2	1594,79	797,39	0,000
C_0	1	1594,76	1594,76	0,000
A_m	1	0,03	0,03	0,410
$C_0 \times C_0$	1	10,53	10,53	0,003
$C_0 \times A_m$	1	0,50	0,50	0,050
Erro	2	0,05	0,03	-
Total	6	1605,87	-	-
$R^2 = 99,99\%$ $R^2_{\max} = 100,00\%$				

Observa-se efeito significativo para a concentração inicial de óleo (C_0), de acordo com o teste do valor p (valor $p \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança para esta variável. Em contrapartida, verifica-se que a agitação mecânica (A_m) não apresentou efeito significativo (valor $p = 0,410$). Além disso, observamos também efeito significativo da interação entre os fatores ($C_0 \times A_m$) e da curvatura ($C_0 \times C_0$). O efeito significativo da curvatura, sugere que os dados experimentais são ajustados e explicados pelo modelo quadrático, expresso pela equação (5):

$$q_{eq} = 25,61 + 19,96 C_0 + 2,47 C_0^2 - 0,35 C_0 \times A_m \quad (5)$$

O modelo, apresentado na equação (5) confirma que a agitação não apresenta influência no processo. Também indica uma maior dependência da concentração inicial e uma influência negativa da interação entre os dois fatores.

Na Figura 15, está representada a superfície de resposta para o modelo.

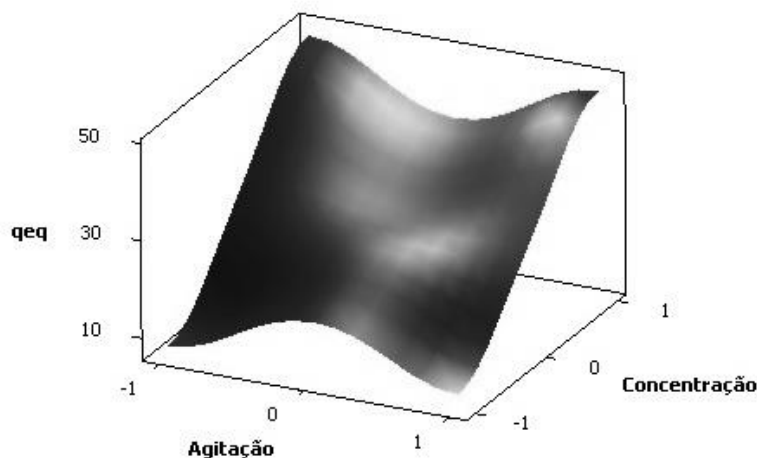


Figura 15. Superfície de Resposta (q_{eq}) para a interação $C_0 \times A_m$ na remoção de óleo.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados pode-se concluir que:

- A argila BSN-01 natural é uma argila pertencente ao grupo das esmectitas, fato confirmado pela difração de Raios X e pelos resultados da análise química (EDX). Os resultados das análises de DRX e EDX comprovaram ainda que a argila BSN-01 natural, além de possuir a esmectita como argilomineral predominante, ainda possui outras misturas dos minerais caulinita e quartzo.
- De acordo com os Difrátogramas de Raios X, é evidente a intercalação do sal cloreto de cetil trimetil amônio na estrutura da argila organofílica BSN-01, isso pode ser comprovado através do aumento na distância basal (d_{001}) de 1,48 nm para 1,89 nm.
- Os resultados referentes à espectroscopia na Região do Infravermelho comprovaram a intercalação do sal quaternário de amônio nas camadas interlamelares da argila com o aparecimento de bandas características das ligações orgânicas CH_2 e CH_3 do sal e a mudança do caráter hidrofílico da argila natural para hidrofóbico na argila organofílica.
- As análises térmicas (ATD/TG) referentes à argila estudada (BSN-01) evidenciaram transformações térmicas características das argilas esmectíticas (sem tratamento e organofílica). A curva de TG para a argila BSN-01 organofílica mostrou uma perda de massa superior (22%) em relação a perda de massa para a argila BSN-01 natural, fato este esperado, uma vez que, além da água adsorvida e intercalada, a argila organofílica apresenta o sal orgânico em sua estrutura.
- Os resultados do teste de Capacidade de Adsorção confirmaram que após o processo de organofilização, a amostra apresentou capacidade de adsorção maior em relação à argila natural.

- Os testes de Inchamento de Foster confirmaram a afinidade da argila BSN-01 organofílica com os solventes orgânicos gasolina, querosene e diesel.
- Os resultados obtidos a partir dos testes em banho finito determinaram percentuais de remoção de óleo (%Rem) tão elevados quanto 96,66% e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}) de até 48,33 mg/g, indicando que a argila BSN-01 tratada com Genamin é uma alternativa significativa no processo de remoção de óleo.
- De acordo com o planejamento experimental fatorial 2^2 , com triplicata no ponto central, 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 o propósito de aprimorar e dar continuidade na mesma linha dos estudos iniciados neste trabalho, algumas sugestões para pesquisas futuras são listadas a seguir:

- Ampliar a escala de laboratório, relativa ao banho finito (remoção de óleo), com a finalidade de obter uma maior quantidade de amostras de argila contaminadas com óleo, para realizar análises quanto a sua periculosidade, pré-tratamento e gerenciamento deste resíduo sólido gerado, para que seja descartado adequadamente ou até mesmo incorporado em outros processo industriais.
- Estudar sobre a regeneração da argila contaminada com óleo, após o processo de remoção e possivelmente avaliar sua reutilização no mesmo.
- Realizar estudos a cerca da incorporação do resíduo sólido gerado (argila oleosa) em processos industriais como por exemplo estabilização por solidificação para a área de construção civil, cerâmica e pelletização do minério de ferro.
- Estudar o comportamento da argila BSN-01, na remoção de gasolina, querosene e óleo diesel, além de óleo lubrificante e da mistura destes, por sistema de banho finito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004. Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro (RJ), 2004. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

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.

AIPEA, Associação Internacional para o Estudo de Argilas, **Clays and Minerals** v.14, p.31, 1966.

ALMEIDA NETO, A. F.; PEREIRA, K. R. O.; DIAZ, F. R. V.; RODRIGUES, M. G. F. **Estudo de Argilas Organofílicas Destinadas a Adsorção de Óleos**. In: 6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Maringá – PR, 2006.

AL-READHWAN, S. A., CRITTENDEN B. D., LABABIDI, H. M. S., **“Wastewater minimization under uncertain operational conditions”**, *Computer and Chemical Engineering*, v. 29, pp. 1009-1021, 2005.

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

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

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.

ARAÚJO, I. N., **Modificação química da argila BSN 02 com surfactante Genamin para uso na remoção de óleo em sistema de banho finito**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, 74 f, 2013.

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

BARBOSA, R; SOUZA, D. D; ARAÚJO, E. M, MELO, T. J. A. **Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte I**. *Cerâmica*, v. 56, p. 376-380, 2010.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Elsevier, p. 965, 2006.

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**. In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, 159p., 2008.

CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N., “**Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction**”, *Journal of Membrane Science*, v. 151, n.1, pp.13-18, 1998.

CNUMAD - **Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento**. AGENDA 21. 3. ed. Brasília: Senado Federal, Subsecretaria de Edições Técnicas, 598 p., 2001.

COELHO, A. C. V.; Souza Santos, P.; Souza Santos, H.; **Química Nova** , 30, 1282, 2007.

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.

CUNHA, R. S. S., **Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, 102 f, 2013.

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

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

DIEPOLDER, R., “**Is Zero Discharge Realistic?**”, *Hydrocarbon Processing*, v 71n.10, pp. 129-131, 1992.

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

FOLETTTO, L. F.; ALVES, C. C. A.; PORTO, L. M. **Regeneração e Reutilização de uma Argila Comercial Utilizada na Clarificação de Óleo Vegetal**. *Cerâmica Industrial*, v.8, p.43–45, 2003.

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

GRIM, R. E.; Clay Mineralogy, 2nd Ed., McGraw-Hill Book, New York, EUA, (1968).

GRYTA, M., KARAKUSLKI, K., MORAWSKI, A. W., “**Purification of oily wastewater by hibrid UF/MD**”, Water Research, v. 35, No. 15, pp. 3665-3669, 2001.

HEDLEY, C. B.; YUAN, G.; THENG, B. K. G.; **Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants**. Applied Clay Science, v. 35, p. 180-188, 2007.

HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D. **Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms**. Marine pollution Bulletin, v.38, p.1141-1151, 1999.

LIMA, W. S.; A; BRITO, A. L. F. de; RODRIGUES, M. G. F; MOTA, M. F.; SILVA, M. M. **Characterization of national clays after acid treatment and thermal**. In: International Latin American Conference on Powder Technology- PTECH, 8., 2011. Florianópolis, 2011.

LIN, H. R.; LIN, C. I. **Kinetics of adsorption of free fatty acids from water-degummed and alkali-refined soy oil using regenerated clay**. Separation and Purification Technology, v.44, p.258–265, 2005.

MA, M. H., LIN, C.I. **Adsorption kinetics of β -carotene from soy oil using regenerated clay**. Separation and Purification Technology, v. 39, p. 201–209, 2004.

MALLAKPOUR, S; DINARI, M. **Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acids and Cloisite Na⁺**. Applied Clay Science, v. 51, p. 353–359, 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**. 4º Congresso Brasileiro P & D em Petróleo e Gás, Campinas – SP, 2007.

MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software. Version 15, 2006.

MENEZES, R. R.; Ávila, M. M. J.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C., **Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba**, Cerâmica, p. 152-159, 2008.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização físicamineralógica. *Cerâmica*. 55: 163-169 (2009).

MEZITI, C.; BOUKERROU A. **Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery**. *Ceramics International*, v. 37, p.1953–1957, 2011.

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.

MOHAMMADI, T., KAZEMIMOGHADAM, M., SAABADI, M., “**Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil water emulsions**”, *Desalination*, v. 157, pp. 369-375, 2003.

MOOSAI, R, DAWE, R., “**Gas attachment of oil droplets for gas foltation for oily wastewater cleanup**”, *Seapartion and Purification Technology*, v. 33, pp. 303-314, 2003.

MOTA, M. F. **Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.74, 2010.

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.

MURRAY, H. H.; *Applied Clay Mineralogy. Developments in Clay Science*, 1ª Ed., 2006.

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.

NGUYEN, V. N.; NGUYEN, T. D. C.; DAO, T. P.; THUAN, H. T.; BANG, D. N.; AHN, D. H. **Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution**. v. 19, p. 640-644, 2013.

OLIVEIRA, D. M. **Aplicação da Técnica de Solidificação/Estabilização Para Resíduos Oleosos da Indústria Petrolífera, Utilizando Solo Argiloso e Bentonita**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental; Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC; Florianópolis – SC, 2003.

OLIVEIRA, G. C.; **Utilização de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, 83 f, 2012.

OLIVEIRA, E.P., SANTELLI, R.E., CASSELA, R.J., “**Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by eletrothermal atomic absorption spectrometry x-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid**”, *Analytica Chimica Acta*, v. 545, pp. 85-91, 2005.

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

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

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se e argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, 2003.

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

PETROBRAS-PETRÓLEO BRASILEIRO SA. **N-2622: Classificação, armazenamento temporário, transporte, tratamento e disposição de resíduos sólidos oleosos**. Rio de Janeiro.1998.

RIELLA, H. G., **Desenvolvimento e Utilização de Resíduos Sólidos Industriais: Desenvolvimento Sustentável**, Projeto de Pesquisa, 2010.

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, S. C. G. **preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistemas de separação emulsão óleo/água**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.94, 2009.

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Performance or organophilic Clay as adsorbent in the oil/water separation process**. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* 4:49-58, 2010.

RUBIO, J., SOUZA, M. L., SMITH, R. W., “**Overview of flotation as a wastewater treatment technique**”, *Minerals Engineering*, v. 15, pp. 139-155, 2002.

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

SCHULZ, C.K.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R.; **Tratamento de Efluentes Oleosos utilizando Processos de Separação por Membranas**. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004.

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

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 A, R. V.; FERREIRA H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2, p.26-35, 2008.

SILVA, J. A. **Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.83, 2010.

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, vol. 7, n. 9. p.171-180, 2011.

SILVA, M.M.; RODRIGUES, M.G.F. **Síntese de argilas organofílicas visando seu uso no tratamento de efluentes oleosos**. Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise- IX Encat, 2012.

SOMASUNDARAN, P. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. New York: Taylor and Francis, 2 nd, v. 8, 2006.

SOUSA, F. K. A.; RAMOS, A. P.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. **Composição de argilas organofílicas obtida com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica**. Cerâmica, v.57, p.199-205, 2011.

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

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

SRIJAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y., 1999, **“Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing”**, *Journal of Membrane Science*, v. 159, pp.11-20, 1999.

Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners (ASTM D 5890-95).

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

SUCHITHRA, P. S.; VAZHAYAL, L.; MOHAMED, A. P.; ANANTHAKUMAR, S. **Mesoporous organic-inorganic hybrid aerogels through ultrasonic assisted sol-gel intercalation of silica-peg in betonite for effective removal of dyes, volatile organic pollutants and petroleum products from aqueous solution.** Chemical Engineering Journal, v. 200, p. 589-600, 2012.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering.** Kodansha Ltd., 1990.

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.

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

WAELEKENS, B. E. **Reuso da água na indústria de laminação através da aplicação de argila organofílica como polimento final de efluente.** 63º Congresso Anual da ABM, 2008.

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.

WANG, C.; JIANG, X.; ZHOU, L.; GUANGQIANG X.; CHEN ZHENG, J.; MING D.; X, I. A. J. **The preparation of organo-bentonite by a new gemini and its monomer surfactants and the application in MO removal: A comparative study.** Chemical Engineering Journal, v.219, p.469-477, 2013.

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.

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, L. M.; CHEN, H.; JIANG, X.H.; LU, F.; ZHOU, Y.F.; YIN, W. M.; JI. X. Y. **Surface Modification of montmorillonite by using a new class of cationic surfactants Gemini.** Journal Colloid Interface Science. v.332, p.16-21, 2009.

ZHU, R.; ZHU, J.; GE, F.; YUAN, P. **Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review.** Journal of Environmental Management, v.90, p.3212–3216, 2009.