

TRATAMENTO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA UTILIZANDO A ARGILA VERMICULITA HIDROFOBIZADA

V. C. Silva¹, T. S. Batista¹, I. B. M. Ramos¹, J. J. N. Alves¹, B. V. Sousa¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Campina Grande – PB, Brasil, e-mail: valdetecampossilva@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção de óleo em emulsões sintéticas utilizando a argila vermiculita expandida e hidrofobizada. A remoção e a capacidade de adsorção de óleo foram avaliadas a partir dos ensaios de banho finito utilizando o planejamento fatorial 2², e com a definição do modelo que descreve o processo através da isoterma de adsorção. Os difratogramas confirmam que o processo de expansão e hidrofobização a 700 °C aumentam os espaçamentos entre as camadas da argila vermiculita, assim como o espectro de infravermelho, apresenta banda característica do processo de hidrofobização. A partir das isotermas verificou-se que os coeficientes de correlação mostraram que os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir Sigmoidal e Hill Sigmoidal descrevem bem o comportamento de adsorção da argila vermiculita. No entanto, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Hill Sigmoidal.

Palavras-chave: vermiculita, hidrofobização, óleo, adsorção.

INTRODUÇÃO

Águas contaminadas por poluentes orgânicos, provenientes de rejeitos industriais, necessitam de tratamentos adequados para que possam retornar aos ecossistemas aquáticos. As legislações ambientais, cada vez mais rigorosas, vêm

obrigando as indústrias a realizarem tratamentos de seus resíduos líquidos. Por esta razão, há leis que regem a preservação do meio ambiente, como a Resolução 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão ambiental o qual tem estabelecido rígidos critérios em relação ao teor de óleo, exigindo como nível máximo uma concentração de descarte de 20 mg.L^{-1} para óleos minerais e 50 mg.L^{-1} para óleos vegetais ⁽¹⁾.

O processo de adsorção, como alternativa para o tratamento de efluentes contaminados, apresenta características vantajosas em relação a outros métodos, dentre elas, o baixo custo, a alta eficiência, além de simplicidade e facilidade de execução ⁽²⁾. Na busca de um processo de adsorção economicamente viável e eficiente, várias pesquisas industriais e institucionais têm avaliado diferentes materiais que possam ser utilizados como adsorventes. Dentre esses, os argilomineraias apresentam-se como promissores, uma vez que possuem alta disponibilidade, custo significativamente baixo, propriedades de adsorção elevada, não toxicidade e grande potencial de troca iônica ⁽²⁾.

Argilominerais são silicatos hidratados formados por Al, Fe, Mg, dentre outros, com estruturas cristalinas em camadas constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais trivalentes e divalentes. Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em sua composição química e na estrutura cristalina ⁽³⁾.

A vermiculita é um filossilicato que pode resultar da alteração de uma mica pela troca iônica nas esmectitas trioctaédrica, cuja estrutura assemelha-se. Estruturalmente ela é composta por uma camada octaédrica de alumínio entre duas camadas de silicato podendo ter substituição por ferro na folha octaédrica ⁽⁴⁾.

A vermiculita por apresentar diversas propriedades é utilizada em reações de modificações através de diversos tratamentos térmicos, químicos e físicos. Assim, quando submetida a temperaturas elevadas, toda água de hidratação entre as camadas sofre uma rápida expansão no plano perpendicular ao eixo basal, desta forma a vermiculita aumenta seu volume em mais de 30 vezes do volume inicial, recebendo a denominação de vermiculita expandida ⁽⁵⁾. O processo de hidrofobização faz-se necessário para fornecer a argila o caráter hidrofóbico tornando-a um adsorvente seletivo a compostos orgânicos.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi preparar a argila expandida e hidrofobizada e avaliar sua capacidade de remoção de óleo a partir das emulsões sintéticas óleo/água.

MATERIAS E METÓDOS

Processo de expansão da argila vermiculita

Inicialmente, pesou-se 20g de argila vermiculita *in natura* com granulometria de (#200) e aferiu-se o volume em uma proveta graduada. Em seguida, colocou-se o material espalhado em cadinho de porcelana e levou-os ao forno mufla durante 15 minutos, na temperatura de 700 °C. O Grau de Expansão (GE) foi calculado através da razão entre o volume da argila vermiculita expandida e a *in natura*. O GE é dado pela Equação (A):

$$GE = \frac{V_{\text{expandida}}}{V_{\text{in natura}}} \quad (A)$$

Em que: $V_{\text{expandida}}$ é o volume de argila vermiculita expandida, $V_{\text{in natura}}$ é o volume de argila vermiculita *in natura*, antes do processo de expansão.

Processo de hidrofobização

O hidrofobizante utilizado neste trabalho foi à cera de carnaúba líquida. Inicialmente, 10 g de argila vermiculita expandida foi aquecida até 200 °C. Em seguida, adicionou-se 10% em peso da cera de carnaúba, agitando continuamente com um bastão de vidro para homogeneizar a mistura durante 15 minutos. O material obtido foi resfriado a temperatura ambiente e desagregado em peneira de malha 200 mesh.

Preparação das emulsões óleo/água

Para a obtenção das emulsões nas concentrações de 50, 75 e 100 mg.L⁻¹ ppm da argila hidrofobizada utilizou-se o óleo lubrificante mineral da PETROBRAS, uma solução de cloreto de sódio (5000 mg.L⁻¹) e água deionizada. As emulsões foram agitadas a 17000 rpm por 20 minutos para garantir a completa formação da emulsão água e óleo. As amostras foram acidificadas até um pH de aproximadamente 2 para evitar a aderência de gotículas de óleo na parede do recipiente e coagulação da mesma.

Ensaio de banho finito

Os ensaios foram realizados seguindo um planejamento experimental fatorial 2² com adição de 3 repetições no ponto central. A Tabela 1 apresenta a matriz e os níveis reais e codificados das variáveis utilizadas em cada planejamento fatorial 2².

Tabela 1- Matriz de ensaios do planejamento incluindo os níveis reais e codificados das variáveis

ENSAIOS	FATORES	
	Concentração	Tempo de agitação
1	(-1) = 50	(-1) = 1
2	(+1) = 100	(-1) = 1
3	(-1) = 50	(+1) = 3
4	(+1) = 100	(+1) = 3
5	(0) = 75	(0) = 2
6	(0) = 75	(0) = 2
7	(0) = 75	(0) = 2

Pesou-se 0,5 g de argila vermiculita hidrofobizada e colocou-a em contato com 50 mL das emulsões preparadas. O conjunto (emulsão óleo/água + argila vermiculita hidrofobizada) foi mantido sob agitação mecânica durante os tempos de 1 a 3 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema. Decorrido o tempo do ensaio, as soluções foram centrifugadas, visando à separação completa do adsorvente do adsorbato para serem analisadas por espectrofotometria de infravermelho utilizando o equipamento OCMA-350 HORIBA.

Os ensaios de banho finito para obtenção das isotermas de equilíbrio seguiu o mesmo procedimento realizado para as condições do planejamento, sendo que as concentrações do óleo emulsionado variou entre 50 e 100 mg.L⁻¹ e o tempo foi fixado em 3 horas.

O percentual de remoção (%Rem) e a capacidade de adsorção (q_e) foram obtidos através das equações (B) e (C), respectivamente.

$$\%Rem = \left(\frac{C_r - C_e}{C_r} \right) \cdot 100 \quad (B)$$

$$q_e = \left(\frac{V}{m} \right) \cdot (C_r - C_e) \quad (C)$$

Em que: %Rem: percentagem de remoção; C_r: concentração real inicial (mg.L⁻¹); C_e: concentração final (mg.L⁻¹); q_e: Capacidade de remoção (mg de óleo/g do adsorvente); V: Volume de solução (mL); m: massa de adsorvente (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Processo de expansão da argila vermiculita

Os resultados de expansão da argila vermiculita *in natura* encontram-se na Tabela 2, em que observou-se o aumento do volume da argila vermiculita devido ao aumento do espaçamento entre as camadas e diminuição da massa devido à evaporação de água.

Tabela 2- Resultados do grau de expansão.

Temperatura (°C)	m _{in} (g)	m _{exp} (g)	V _{in} (mL)	V _{exp} (mL)	GE
700	20.0034	18.1012	21.5	28.0	1.3023

Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X da vermiculita *in natura*, expandida e hidrofobizada pode ser vistos nas Figuras 1(a), 1(b) e 1(c), respectivamente.

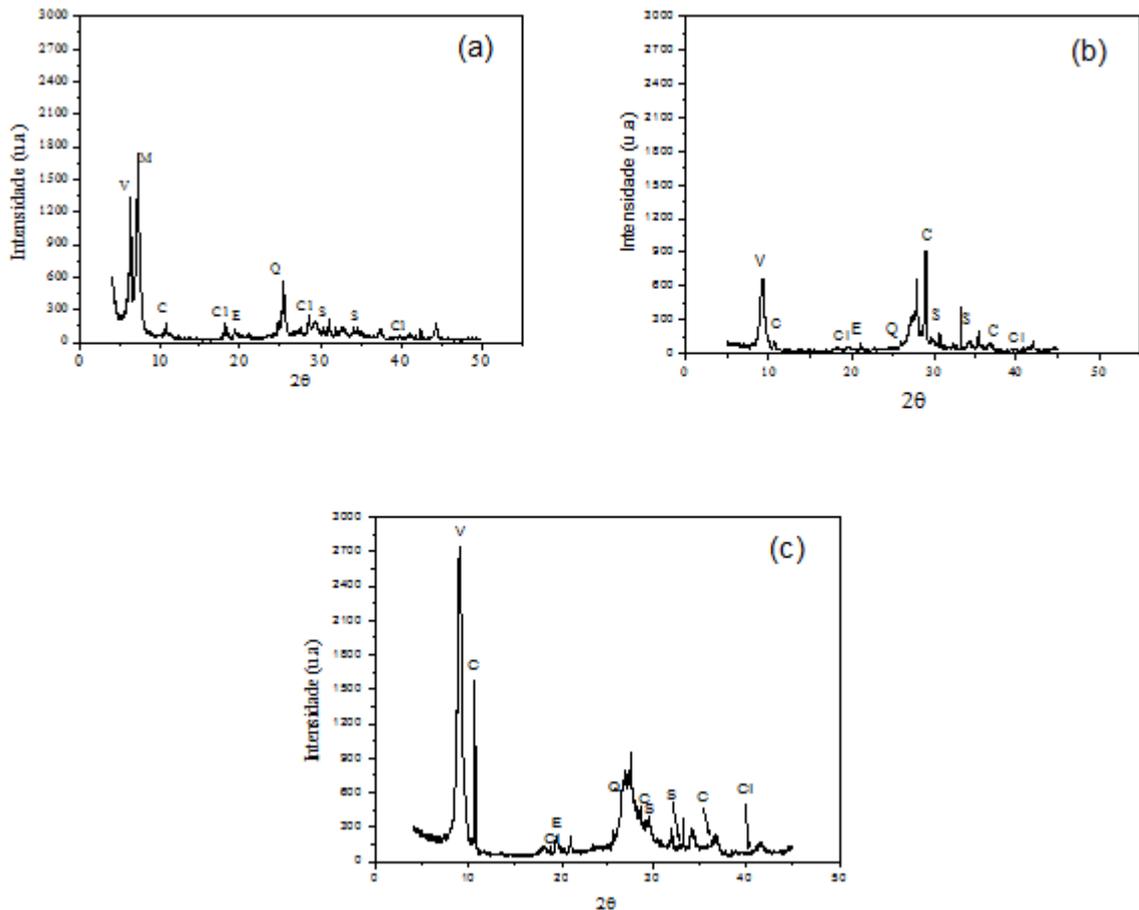


Figura 1 – Curvas de Difração de raios X da vermiculita *in natura* (a), expandida (b) e hidrofobizada (c).

Nos difratogramas do material argiloso apresentado na Figura 1(a), observou-se o pico característico da vermiculita com um espaçamento de 14,19 Å e logo em seguida, o do argilomineral mica com 12,31 Å. Os demais picos são característicos de argilominerais que têm estruturas complexas, como a caulinita (3,13 Å), clorita (2,04 Å), esmectita (4,62 Å), quartzo (3,50 Å), sepiolita (4,87 Å). Estes argilominerais modificam a morfologia e também os sítios ativos do material, regiões ativas para adsorção. Na Figura 1(b) ocorreu uma fusão dos dois primeiros picos (o da vermiculita e o da mica), e a diminuição da intensidade do pico da mica, com 9,45 Å, ocorridos devido à expansão da argila vermiculita com 700 °C. Os demais picos

permaneceram, e apresentaram um aumento da intensidade, pois a eliminação da água no material fez com que ficassem mais evidentes

Para a vermiculita hidrofobizada, Figura 1(c), verificou-se que o tempo de contato entre a cera de carnaúba e a argila vermiculita favoreceu a intercalação da fase orgânica, pois no pico característico da vermiculita ocorreu um grande aumento da distância interplanar.

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho para a argila vermiculita *in natura* (a), expandida (b) e hidrofobizada (c).

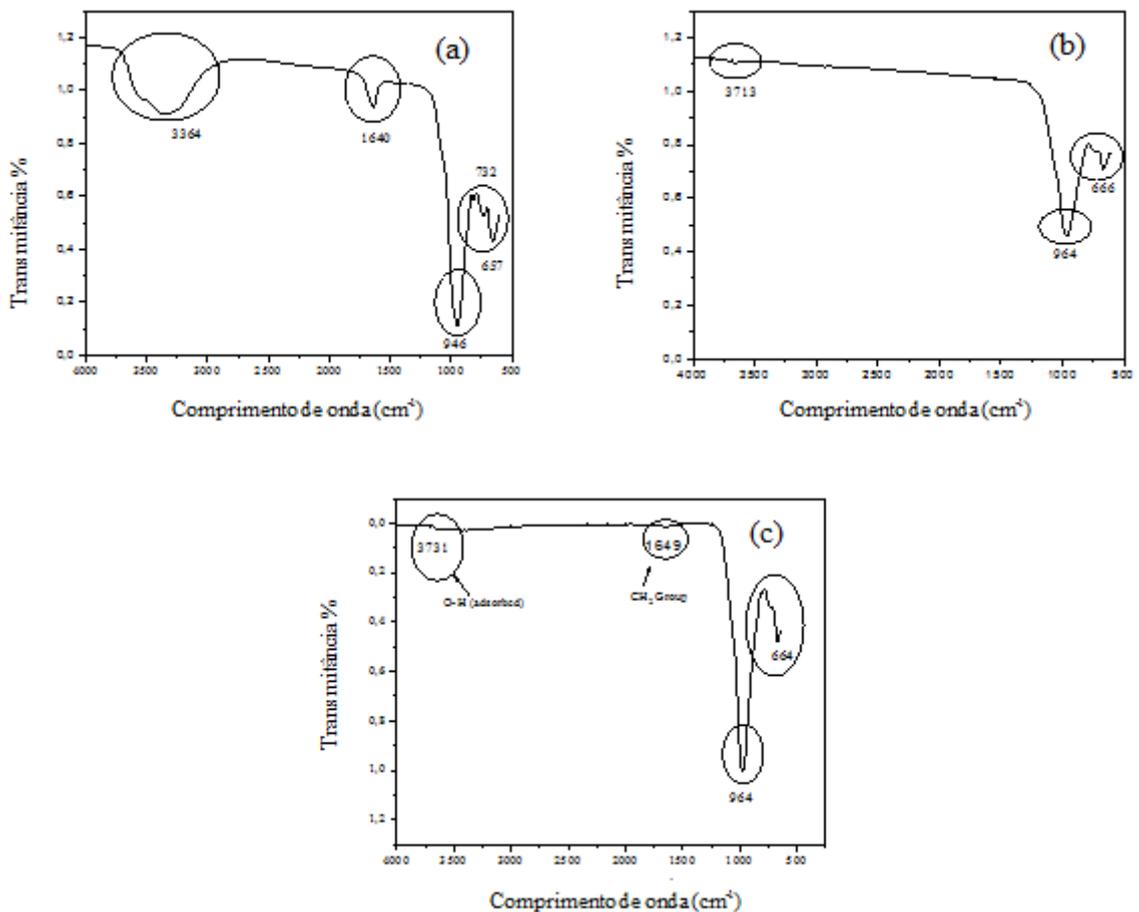


Figura 2 – Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita *in natura* (a), expandida (b) e hidrofobizada (c).

Na Figura 2(a) observou-se a primeira banda larga e intensa de 3364 cm^{-1} , que são as vibrações de deformação axiais de O-H livres dos grupos silanóis (SiOH) da estrutura e, também as moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio encontradas na região interlamelar. Na segunda banda de intensidade média em 1640 cm^{-1} , é a deformação angular simétrica da ligação O-H de água, confirmando a presença de água na estrutura. Na terceira banda de 946 cm^{-1} a intensidade é forte, pelo fato do estiramento assimétrico de Si-O-Si e Si-O-Al das lamelas tetraédricas e octaédricas. Nas demais bandas, a intensidade é fraca devido às vibrações de deformação Al-OH. Na Figura 2(b), a amostra apresentou banda na região de 3713 cm^{-1} , a qual é atribuída às vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida, devido ao processo de expansão com $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ das duas primeiras bandas que estão ausentes. A segunda banda de 964 cm^{-1} é de intensamente forte, correspondente as camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al. E a última banda de 666 cm^{-1} é de intensidade fraca em relação às vibrações de deformação de Al-O.

Na Figura 2(c), observou-se uma banda a 3731 cm^{-1} referente à frequência de vibração dos grupos O-H, uma banda em 1649 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH_2 , indicando que a cera foi incorporada e as outras vibrações foram mantidas.

Ensaio de banho finito

Na Figura 3, está apresentado o gráfico do planejamento fatorial 2^2 com os resultados obtidos para a percentagem de remoção de óleo da argila vermiculita para do banho finito água/óleo na argila vermiculita hidrofobizada. Através do gráfico, observou-se que os melhores resultados de percentual de remoção (% Rem) da argila vermiculita hidrofobizada na emulsão foram para os ensaios 2 ($100\text{ mg.L}^{-1}/1\text{ hora}$) com 80,45% e 3 ($50\text{ mg.L}^{-1}/3\text{ horas}$) com 82,18%.

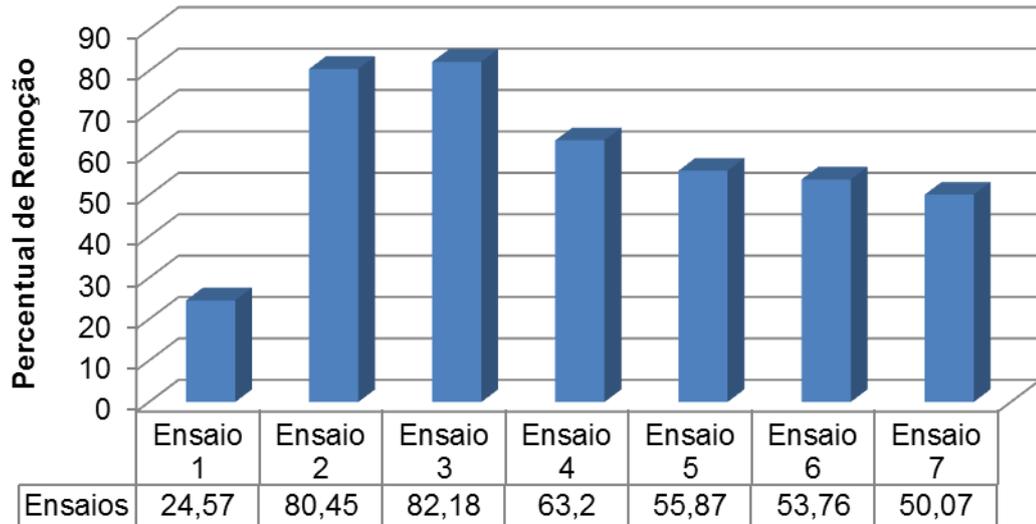


Figura 3 – Percentual de Remoção dos ensaios de remoção de óleo da vermiculita hidrofobizada.

Para a capacidade de remoção (q_{eq}), demonstrada na Tabela 3, os melhores resultados foram para os ensaios 2 (100 mg.L⁻¹/1 hora) com 8,05 mg.g⁻¹ e 3 (50 mg.L⁻¹/3horas) com 4,75 mg.g⁻¹, da argila vermiculita hidrofobizada com 15 minutos, demonstrando maior adsorção de óleo por grama de adsorvente.

Tabela 3 – Capacidade de remoção (q_e) da vermiculita hidrofobizada nos ensaios de remoção do planejamento fatorial.

Ensaio	q_{eq} (mg.g ⁻¹)
1	1.42
2	8.05
3	4.75
4	7.43
5	4.36
6	4.13
7	3.89

Isoterma de Adsorção

As curvas foram obtidas a partir dos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir Sigmoidal, and Hill Sigmoidal estão apresentadas na Figura 4 e os parâmetros de ajuste estão mostrados na Tabela 4. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos utilizando o Matlab® software.

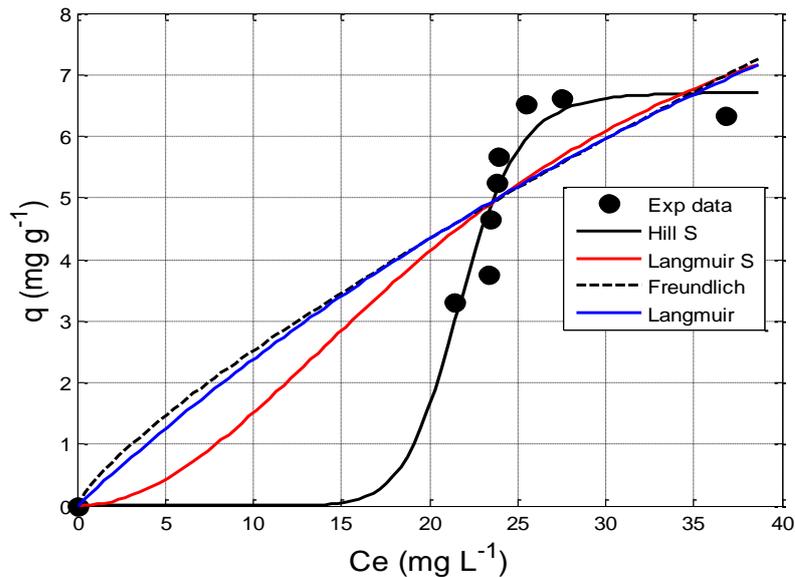


Figura 4 – Isoterma de adsorção ajustada aos modelo de Langmuir, Freundlich, Langmuir Sigmoidal e Hill Sigmoidal.

Tabela 4 – Parâmetros de adsorção dos modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir Sigmoidal e Hill Sigmoidal.

Modelo	Equação	Parâmetros	R ²
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	Q _{max} (L.mg ⁻¹) = 24.14 K _L (L.g ⁻¹) = 0.0109	0.8164
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	n = 1.2761 K _F (mg.g ⁻¹) = 0.41	0.8124
Sigmoidal Langmuir	$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e + \frac{K_S}{C_e}}$	Q _{max} = 9.81 K _L = 2.08*10 ¹⁰ K _S = 1.15*10 ¹³	0.8334
Sigmoidal Hill	$q_e = Q_{max} \cdot \frac{C_e^m}{K_H^m + C_e^m}$	Q _{max} = 6.71 K _H = 21.80 m = 13.2508	0.9416

De acordo com a Figura 4 e com os coeficientes de determinação R^2 pode se observar que os dados experimentais se ajustaram melhor para o modelo de Hill Sigmoidal, a qual representa uma isoterma do tipo “S”. É possível perceber que este tipo de material apresenta baixa adsorção na monocamada para amostras com concentração até 15 mg.L^{-1} . Entretanto, esta monocamada passa a cooperar com as camadas subsequentes que se dá de maneira mais fácil como pode ser vista pela inclinação da curva em “S” de Hill, o que aumenta a sua capacidade de adsorção ⁽⁶⁾.

CONCLUSÃO

Através das caracterizações foi possível comprovar a incorporação da cera de carnaúba ao material argiloso, a qual a inserção de moléculas orgânicas em argila as torna modificada, e proporciona diversas possibilidades de aplicações das mesmas. Houve viabilidade na aplicação da argila vermiculita hidrofobizada, por apresentar potencial de adsorção para as emulsões com diferentes concentrações e tempos de agitação do banho finito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Padrões de lançamento de efluentes.** RESOLUÇÃO Nº 430, 2011.
- (2) KAROGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. **Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite.** Desalination, Amsterdam, v. 256, n. 3, p. 154-156, 2010.
- (3) SANTOS, S. P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 1, 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1989.
- (4) FREITAS, W. A.; ALVES, T. S.; BARBOSA, R. **Modificação química de argila vermiculita proveniente do estado da paraíba para aplicação em nanocompósitos de matriz termofixa.** 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas-PE, 2011.

- (5) SANTOS, A. C. V.; MASINI, J. C. **Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite.** Applied Clay Science, v. 1, 2007.
- (6) LIMOUSIN, G., GAUDET, J. P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHÈS, V., KRIMISSA, M. **Sorption isotherms: A Review on physical bases, modeling and measurement.** Science Direct - Applied Geochemistry, v. 22, p. 249, 2007.

EMULSIONS TREATMENT OF OIL / WATER USING CLAY VERMICULITE HYDROPHOBIZED

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the oil removal capacity in synthetic emulsions using clay vermiculite expanded and hydrophobized. Removing and oil adsorption capacity were evaluated from the finite bath assays using the factorial design 2², and the model definition that describes the process by adsorption isotherm. The diffraction patterns confirm that the process of expansion and hydrophobic at 700 ° C increases the spacing between clay layers of vermiculite, as well as the infrared spectrum presents characteristic band of the hydrophobing process. From the isotherms it found that the correlation coefficients showed that the Langmuir, Freundlich, Langmuir sigmoidal Hill Sigmoidal well describe the adsorption behavior of vermiculite clay. However, the experimental data were best fitted to the Hill sigmoid model.

Keywords: vermiculite, hydrophobic, oil adsorption.