

TRATAMENTO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA UTILIZANDO VERMICULITA *IN NATURA* E EXPANDIDA.

J. S. Albuquerque¹; V. C. Silva¹; B. V. Sousa¹

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-900 – Campina Grande - PB – Brasil
Telefone: (83) 3341-3437 – E-mail: jonassantana25@gmail.com

RESUMO: As águas oleosas provenientes dos processos industriais representam um sério problema para o ecossistema marinho e terrestre, sendo necessário um tratamento prévio para reutilização ou descarte dessas águas. A vermiculita possui capacidade de adsorção de compostos apolares e uma elevada capacidade de troca catiônica. Este trabalho tem como objetivo utilizar a vermiculita *in natura* e expandida como adsorventes, avaliando a capacidade de remoção de óleo em emulsões sintéticas de diferentes concentrações com diferentes tempos de banho finito. Nos difratogramas observou-se alteração da intensidade e deslocamento de alguns picos característicos. Através dos infravermelhos observou-se a ausência das fases características da água adsorvida, ocasionada pelo processo de expansão. A vermiculita expandida teve uma maior capacidade de remoção de óleo para as emulsões com concentrações de 100 e 200 ppm tratadas por 1 e 3 horas, respectivamente. Este fato ocorre devido ao aumento dos poros ocasionado pela evaporação da água nas camadas interlamelares.

PALAVRAS-CHAVE: vermiculita; emulsões sintéticas; adsorção.

ABSTRACT: The oily water from industrial processes represent a serious problem for the marine and land ecosystem, prior treatment for reuse or disposal of these waters is needed. This paper aims to use the *in natura* and expanded vermiculite as adsorbents, evaluating the capacity of oil removal in synthetic emulsions of different concentrations at different times of finite bath. In the XRD patterns it was observed modification in the intensity and the displacement of some characteristic peaks. Through the infrared observed the absence of the characteristics phases of the adsorbed water, caused by the expansion process. The expanded vermiculite has a greater capacity for oil removal from emulsions with concentrations of 100 and 200 ppm treated for 1 and 3 hours, respectively. This occurs due to the increase of pores caused by the evaporation of water in the interlamellar layers.

KEYWORDS: vermiculite; synthetic emulsions; adsorption.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Impactos ambientais dos efluentes oleosos

Nos últimos anos, considerável atenção tem sido dada no controle da emissão de efluentes oleosos e seu impacto no meio ambiente. A poluição da água por óleo é especialmente, nociva à vida aquática, porque diminui a penetração de luz e perturba o mecanismo de transferência de oxigênio. Consequentemente, remover óleo de

efluentes é um importante aspecto no controle de poluição de várias indústrias (Srijaroonrat *et al.*, 1999).

As refinarias são grandes consumidoras de água, gerando em contrapartida, grandes quantidades de despejos líquidos, alguns de difícil tratamento (Barcellos, 1986). Praticamente todas as operações de refino, desde a destilação primária até os tratamentos finais, requerem grandes volumes de água de processo e de resfriamento (Nemerow, 1971).



A legislação que regula a emissão de óleos e graxas está se tornando cada vez mais limitativa, como pode ser observada no contraste entre os artigos 18 e 19 A do decreto 8468 de 1976, válidos no estado de São Paulo, que exigem uma concentração de óleo de 150 mg/L para disposição no sistema de esgotos e 100 mg/L para descarte direto em corpo d'água e a resolução CONAMA 357 de 2005, em que as concentrações limites de óleo para descarte são 50 mg/L de óleo vegetal e 20 mg/L de óleo mineral em corpos d'água.

Alguns métodos familiares utilizados para remoção destes íons são precipitação química, troca iônica, extração por solvente, osmose reversa, adsorção, etc. O processo de adsorção se tornou um dos métodos mais preferidos para remoção de contaminantes tóxicos de água, porque é muito efetivo, econômico, versátil e simples, além de ter as vantagens adicionais de aplicabilidade a concentrações muito baixas, conveniente para usar em processos contínuos e de batelada, facilidade de operação, possibilidade de regeneração e reuso, e baixo custo (Bhattacharyya e Gupta, 2008).

1.2. Vermiculita

Os argilominerais desempenham um importante papel de adsorventes naturais de poluentes que retiram cátions e ânions por troca iônica ou adsorção.

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado (argilomineral) pertencente à classe dos filossilicatos com estrutura lamelar geralmente trioctaédrica do tipo 2:1, em que a carga lamelar negativa surge principalmente da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos sítios tetraédricos, e de Fe^{3+} e Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas. A carga negativa da rede (camada) que surge dessas substituições são compensadas por cátions hidratados interlamelares (geralmente Na, Ca e Mg) que são livremente organizados e facilmente trocáveis. Além disso, grandes quantidades de moléculas de água podem ser acomodadas entre as lamelas (Carrado, 2004). A Figura 1 mostra a representação da estrutura da vermiculita, dos cátions hidratados e moléculas de água interlamelares.

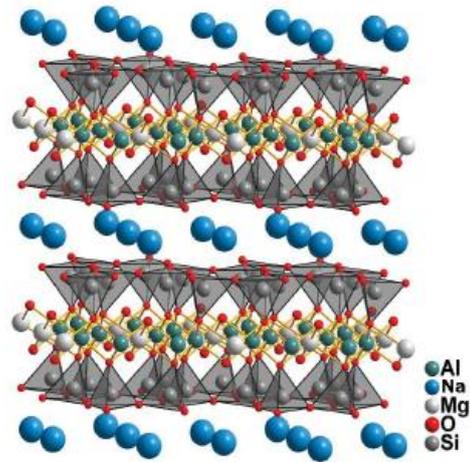


Figura 1. Estrutura da vermiculita em vista estereoscópica.

Fonte: (Almeida, 2008).

De uma forma geral, a vermiculita pode se apresentar como um material de estrutura escamosa, de coloração que varia do dourado ao esverdeado e densidade de 2,5 a 2,7 g/cm³ quando *in natura* e de 0,06 a 0,2 g/cm³ quando expandida, dependendo da granulometria e do método de expansão. Suas propriedades de superfície, somadas aos altos valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem deste um material adequado para o uso como adsorvente (Lin, 1988).

O aquecimento da vermiculita entre as faixas de 800-1000 °C provoca o afastamento das lamelas na direção axial, fenômeno denominado esfoliação ou expansão, fato ligado à vaporização das moléculas de água contidas entre as camadas (Ugarte *et al.*, 2005). O processo de expansão confere a vermiculita propriedades tais como: aumento do volume (em até 20 vezes), diminuição da densidade, área superficial específica elevada e maior capacidade de troca catiônica. Algumas pesquisas demonstraram que a vermiculita tratada termicamente a 750-850 °C adquire boas propriedades de adsorventes para produtos petrolíferos (Mesyats *et al.*, 1984).

1.3. Planejamento experimental

Para reduzir o número de ensaios experimentais sem prejuízo da qualidade da informação e determinação da confiabilidade dos resultados o Planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os



níveis, obtendo assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais (Calado e Montgomery, 2003).

O Planejamento normalmente é representado por b^k , sendo que k representa o número de fatores e “ b ” o número de níveis escolhidos. Para estes autores o caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis (experimento fatorial 2^k), ou seja, em um experimento com k fatores (ou variáveis) e dois níveis, são realizadas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta (Neves *et al.*, 2002).

2. MATERIAS E MÉTODOS

2.1. Ensaios de expansão da vermiculita

Inicialmente, mediu-se o peso e o volume de certa quantidade de vermiculita de tamanho uniforme. Em seguida, colocou-se o material bem espalhado em cadinhos, para ter uma maior área de contato, levando-os ao forno mufla durante 15 minutos na temperatura de 800 °C (Pinto, 1994) com o objetivo de eliminar a umidade adsorvida na vermiculita nas condições ambientais. Nessa etapa mede-se o Grau de Expansão (GE), através da razão entre o volume da vermiculita expandida e *in natura*, medido utilizando uma proveta graduada. O fator de expansão depende da composição química do material. O grau de expansão (GE) é dado pela Equação 01:

$$GE = \frac{V_{\text{expandida}}}{V_{\text{innatura}}} \quad (01)$$

Onde: $V_{\text{expandida}}$ é o volume de vermiculita expandida, medido em uma proveta graduada, e $V_{\text{in natura}}$ é o volume de vermiculita *in natura*, antes do processo de expansão.

2.2. Preparação das emulsões óleo/água

Para a obtenção das emulsões nas concentrações de óleo de 100, 150 e 200 ppm utilizou-se o óleo lubrificante mineral da PETROBRAS. Após a realização de cálculos obteve-se as concentrações iniciais de óleo em solução, sendo a concentração inicial uma das

variáveis independentes para a realização do planejamento fatorial com pontos centrais. Foram preparadas amostras de 200 mL de água e sob agitação foi adicionado o cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 5000 ppm para simular a salinidade da água do mar. Após a adição do óleo, as amostras foram agitadas à 17000 rpm por 20 minutos para garantir a completa formação da emulsão água e óleo. As Tabelas 1 e 2 apresentam a matriz das variáveis de entrada utilizadas no Planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o óleo sobre a vermiculita *in natura* e expandida.

Tabela 1. Níveis reais e codificados das variáveis do Planejamento fatorial 2^2 .

Variáveis	Níveis
Concentração de óleo em solução (ppm)	(-1) = 100 (0) = 150 (+1) = 200
Tempo de agitação	(-1) = 1 hora (0) = 2 horas (+1) = 3 horas

Tabela 2. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.

Variáveis	Concentração inicial (Co)	Tempo de agitação (A)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

2.3. Realização dos ensaios de banho finito

Os ensaios foram realizados seguindo-se a matriz de ensaios. Pesou-se 0,5 g de vermiculita e colocou-a em contato com 50 mL das emulsões com concentrações de 100, 150 e 200 ppm. O conjunto (emulsão óleo/água + vermiculita *in natura* e expandida) foi mantido sob agitação mecânica média em uma mesa agitadora durante os tempos de 1, 2 e 3 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

2.4. Percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq})

A Espectrofotometria de infravermelho IV foi utilizada para a determinação do teor de óleo presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos.

A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das Equações 02 e 03, respectivamente.

$$\% Rem = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (02)$$

Onde:

%Rem: porcentagem de remoção;

C_0 : concentração inicial (ppm);

C : concentração final (ppm).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (03)$$

Onde:

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

V : Volume de solução (mL);

m : massa de adsorvente (g);

C_0 : Concentração inicial (ppm);

C_{eq} : Concentração no equilíbrio (ppm).

2.5. Caracterizações dos materiais argilosos

Os materiais foram submetidos às seguintes caracterizações: Difração de Raios-X (DRX), Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) e Análises de concentração de óleo por Espectrofotometria de infravermelho utilizando o equipamento HORIBA OCMA-350.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Grau de expansão (GE)

Os resultados de expansão da vermiculita *in natura* encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados do teste de expansão.

	Massa (g)	Volume (mL)	GE
V. <i>in natura</i>	25,6760	37	1,1351
V. expandida	23,3632	42	

Esta etapa fez-se necessária, uma vez que, com o afastamento das camadas lamelares, o argilomineral adquire uma maior capacidade para acondicionar mais volume de óleo. Observa-se o aumento do volume da vermiculita devido ao aumento do espaçamento interlamelar e diminuição da massa devido à evaporação de água. Valores de GE acima de 1,0 são considerados bons resultados de expansão (França e Luz, 2002). Obteve-se um resultado satisfatório, com um GE de 1,1351.

3.2. Difração de Raios-X (DRX)

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os resultados das curvas de Difração de Raios-X para a vermiculita *in natura* e expandida.

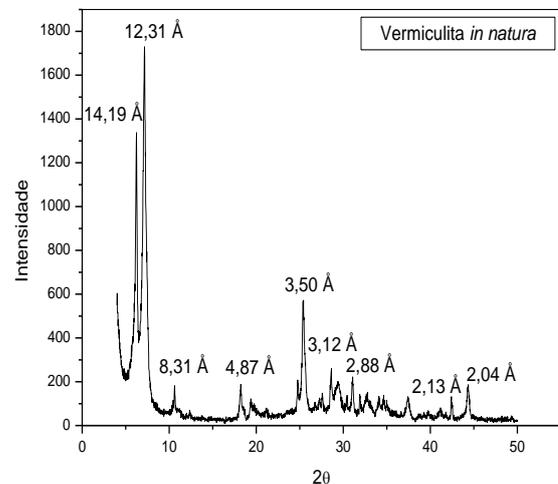


Figura 2. Curvas de Difração de Raios-X para a vermiculita *in natura*.

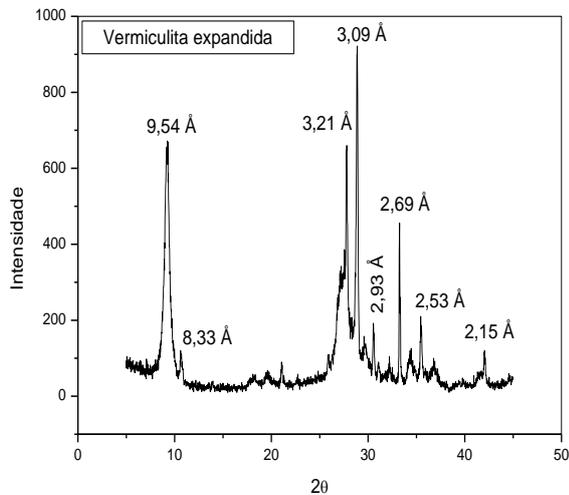


Figura 3. Curvas de Difração de Raios-X para a vermiculita expandida.

Na Figura 2 observa-se o pico característico da vermiculita com um espaçamento de 14,19 Å e logo em seguida, o do argilomineral mica com um espaçamento de 12,31 Å. Os demais picos são característicos de argilominerais denominados impurezas que têm estruturas complexas, como o quartzo, caulinita, riquiterita férrica e mica. Essas impurezas modificam a morfologia e também os sítios ativos do material (regiões ativas para adsorção), diminuindo a capacidade adsorptiva. Na Figura 3 ocorre uma fusão dos dois primeiros picos (o da vermiculita e o da mica) e diminuição da intensidade, observado em 9,54 Å, ocorridos devido à expansão da vermiculita. Os demais picos, característicos das impurezas, apresentaram aumento da intensidade, pois a eliminação da água no material faz com que fique mais evidente as impurezas.

3.3. Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR)

Nas Figuras 4 e 5 estão apresentados os resultados de Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita *in natura* e expandida.

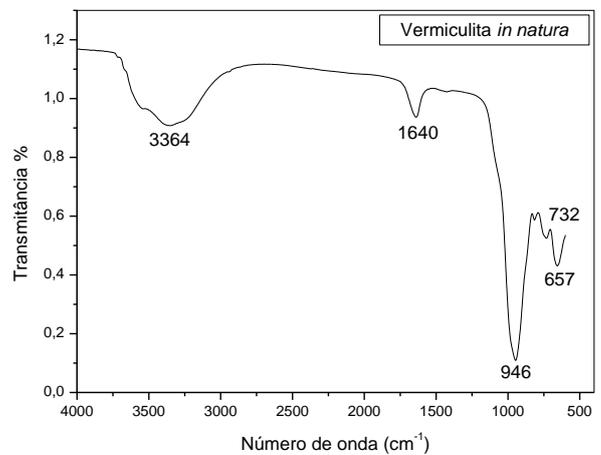


Figura 4. Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita *in natura*.

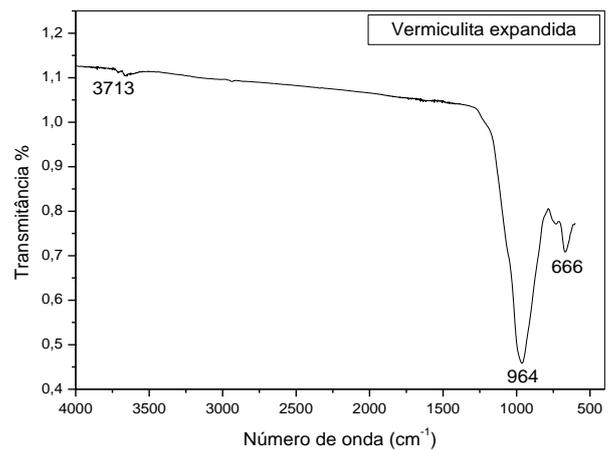


Figura 5. Espectrofotometria na região do infravermelho para a vermiculita expandida.

Na Figura 4 observa-se uma banda de absorção larga e intensa na região de 3364 cm^{-1} referente a vibrações de deformação axiais de O-H livres dos grupos silanóis (SiOH) da estrutura, além de moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio e, também, encontradas na região interlamelar. Outra banda de intensidade média em 1640 cm^{-1} é atribuída a deformação angular simétrica da ligação O-H de água, confirmando a presença de água na estrutura (Silvertin *et al.*, 2007). Na Figura 5 essas duas bandas não aparecem devido à eliminação de água no processo de expansão. Uma banda de intensidade forte é observada em 946 cm^{-1} (Figura 4) e 964 cm^{-1} (Figura 5) referente a estiramento assimétrico de

Si-O-Si e Si-O-Al das lamelas tetraédricas e octaédricas, e duas de intensidade fraca em 732 cm^{-1} e 657 cm^{-1} (Figura 4) e uma em 666 cm^{-1}

(Figura 5) referentes a vibrações de deformação Al-OH e Al-O, respectivamente.

3.4. Análises de concentração de óleo por Espectrofotometria de infravermelho

Os resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados obtidos a partir do Planejamento fatorial 2².

Emulsão + vermiculita <i>in natura</i>	C. teórica (Co)	Tempo de agitação (horas)	C. real (Cr)	C. final (Cf)	(%Rem)	q _{eq} (mg/g)
Ensaio 1	100	1	89,77	31,9	64,46	5,79
Ensaio 2	200	1	171,4	28,26	83,51	14,31
Ensaio 3	100	3	89,77	29,83	66,77	5,99
Ensaio 4	200	3	171,4	98,92	42,29	7,25
Ensaio 5	150	2	119,8	92,35	22,91	2,74
Ensaio 6	150	2	119,8	74,38	37,91	4,54
Ensaio 7	150	2	119,8	90,4	24,54	2,94

Emulsão + vermiculita <i>expandida</i>	C. teórica (Co)	Tempo de agitação (horas)	C. real (Cr)	C. final (Cf)	(%Rem)	q _{eq} (mg/g)
Ensaio 1	100	1	89,77	12,23	86,38	7,75
Ensaio 2	200	1	171,4	30,82	82,02	14,06
Ensaio 3	100	3	89,77	16,26	81,89	7,35
Ensaio 4	200	3	171,4	26,96	84,27	14,44
Ensaio 5	150	2	119,8	73,18	38,91	4,66
Ensaio 6	150	2	119,8	52,74	55,98	6,71
Ensaio 7	150	2	119,8	21,64	81,94	9,82

Através da Tabela 4 observou-se que os melhores resultados de percentual de remoção (% Rem) da vermiculita *in natura* na emulsão foram os ensaios 2 e 3 com 83,51% e 66,77%, respectivamente. Para a vermiculita *expandida* os ensaios 1 e 4 tiveram a melhor % Rem, com 86,38% e 84,27%, respectivamente. Para a

capacidade de remoção (q_{eq}), os melhores resultados foram para os ensaios 2 e 4, nas duas vermiculitas, demonstrando uma maior adsorção de óleo por grama de adsorvente. Provavelmente devido ao tamanho pequeno dos poros na vermiculita *in natura*, ocorreu uma adsorção superficial. Com isso, o aumento do tempo de



contato entre adsorvente e o adsorbato ocasionou um maior choque de outras moléculas de óleo, afastando às que estavam ligadas superficialmente. Com o aumento do tempo de agitação uma quantidade de óleo é desorvido. A expansão do material ajudou a aumentar a área superficial dos poros e dos espaçamentos interlamelares, resultando maiores remoções para diferentes

tempos.

3.5. Análise do planejamento fatorial

As Tabelas 5 e 6 apresentam a saída do Minitab 16.0 para a ANOVA, referente a porcentagem de remoção de óleo, usada para determinar ao nível de 5% de significância quais fatores são significativos.

Tabela 5: Análise de variância (ANOVA) para porcentagem de remoção para a vermiculita *in natura*.

Fonte de Variação	G.L.	Soma Quadrática	Quadrado Médio Ajustado	p-valor
Efeito Principal	2	385,87	192,93	0,260
A	1	7,37	7,37	0,773
B	1	378,50	378,50	0,142
AB	1	473,72	473,72	0,118
Curvatura	1	2197,61	2197,61	0,029
Erro Residual	2	135,47	67,74	-
Puro Erro	2	135,47	67,74	-
Total	6	3192,66	-	-
R ² = 95,76%	-	-	-	-

Tabela 6: Análise de variância (ANOVA) para porcentagem de remoção para a vermiculita expandida.

Fonte de Variação	G.L.	Soma Quadrática	Quadrado Médio Ajustado	p-valor
Efeito Principal	2	2,23	1,12	0,998
A	1	0,98	0,98	0,968
B	1	1,25	1,25	0,963
AB	1	11,36	11,36	0,891
Curvatura	1	1045,59	1045,59	0,274
Residual	2	938,96	469,48	-
Puro Erro	2	938,96	469,48	-
Total	6	1998,14	-	-
R ² = 53,01%	-	-	-	-

LEGENDA: A: Fator Concentração inicial (C); B: Fator tempo (t); AB: Interação Concentração x tempo
G.L: Graus de liberdade; R²: Coeficiente de Determinação.

A ANOVA apresentou valores de p para o efeito principal e para a interação maiores que 0,05. Logo, pode-se afirmar que os fatores concentração inicial, tempo e a interação entre eles não influenciam na variável resposta (porcentagem de remoção de óleo). A interpretação física desse resultado é que a concentração inicial de óleo na emulsão e o tempo de agitação são fatores que não interferem na porcentagem de remoção.

4. CONCLUSÕES

Através das análises de Espectrofotometria na região do infravermelho, confirmou-se a ausência das bandas que caracterizam água na vermiculita expandida e nos difratogramas confirmou-se a diminuição da intensidade e fusão

do pico característico da vermiculita com o da mica. O GE foi considerado como bom, uma vez que o seu resultado foi maior que 1 e observou-se um aumento expressivo no volume do material com diminuição da massa. A vermiculita *in natura* apresentou baixos percentuais de remoção para as emulsões com concentrações de 200 e 150 ppm tratadas por 3 e 2 horas de agitação, respectivamente. Isso ocorreu provavelmente devido ao fenômeno de adsorção superficial. Melhores resultados de remoção de óleo foram obtidos para a vermiculita expandida na maioria dos ensaios, decorrentes do aumento dos poros e do espaçamento interlamelar devido a evaporação da água durante o processo de expansão. Os fatores concentração inicial, tempo e a interação entre eles



não foram significativos ao nível de 5% de significância.

5. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. K. S. **Híbridos inorgânico-orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas - adsorção e calorimetria.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

BARCELLOS, P. P. **Impactos ambientais da indústria do petróleo – da produção ao consumo final.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1986.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. **Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A Review.** *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 140, p.114, 2008.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº357, de 17 de Março de 2005.** Diário Oficial da União, 2005.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando Statistica.** Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, p. 43, 2003.

CARRADO, K. A. **Clay structure, surface acidity and catalysis.** In: AUERBACH, S. M. *et al.* Handbook layered materials. New York: Editora Marcel Dekker, p. 1-38, 2004.

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

LIN, I. **Perlite and Vermiculite, Industrial Minerals,** nº 368, p. 55-59, 1998.

MESYATS, S. P., KRYUCHKOV, V. V., KIRILLOVA, L. A. E Sentyabreva, I. A., **Manufacture of sorbent for petroleum products.** Acad. Sci. USSR. SU 1438836, 1988.

NEMEROW, N. L. **Liquid Waste of Industry: Theories, Practices and Treatment.** Addison Wesley Publishing Company, 1971.

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; J., E., **Variables search technique applied to gas separation.** *Quim. Nova*, v. 25, nº 2, p. 327-329, 2002.

PINTO, C. H. C. **Vermiculita hidrofobizada como agente adsorvente de óleo em águas.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1994.

SILVERTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J., **Identificação de compostos orgânicos.** New York: Editora LTC, 2007.

SRIJAROONRAT, P.; JULIEN, E.; AURELLE, Y. **Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing.** *J. Membr. Sci.*, v. 159, p.11-20, 1999.

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

6. AGRADECIMENTOS

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