



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA ANP
PARA O SETOR DE PETRÓLEO E GÁS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



JULIANE DO NASCIMENTO PEREIRA

**AVALIAÇÃO DA ARGILA BENTONITA VERDE CLARO ORGANOFÍLICA NA
REMOÇÃO DE ÓLEO DE ÁGUAS PRODUZIDAS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

JOÃO PESSOA - PB

2017

JULIANE DO NASCIMENTO PEREIRA

**AVALIAÇÃO DA ARGILA BENTONITA VERDE CLARO ORGANOFÍLICA NA
REMOÇÃO DE ÓLEO DE ÁGUAS PRODUZIDAS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Trabalho Final de Curso apresentado à Universidade Federal da Paraíba, como requisito do Programa de Graduação em Engenharia Química para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi.

JOÃO PESSOA - PB

2017

JULIANE DO NASCIMENTO PEREIRA

**AVALIAÇÃO DA ARGILA BENTONITA VERDE CLARO ORGANOFÍLICA NA
REMOÇÃO DE ÓLEO DE ÁGUAS PRODUZIDAS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Trabalho Final de Curso apresentado à Universidade Federal da Paraíba como requisito
necessário para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Banca Examinadora:



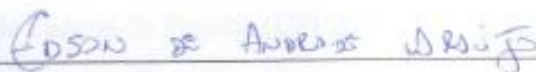
Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi (UFPB/CT/DEQ)

(Orientador)



Profª. Drª. Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa (UFPB/CT/DEQ)

(Examinadora)



Prof. Dr. Edson de Andrade Araújo (UFPB/CT/PRH-54/ANP)

(Examinador)

AGRADECIMENTOS

Sou grata primeiramente a Deus, que com toda Sua graça e misericórdia tem me proporcionado tantos privilégios, e esse é mais um deles. A Ele seja a glória pelo que fez e faz por mim, por me capacitar em todo tempo, sem Ele nada disso seria possível.

Agradeço aos meus pais, José Miguel e Edilene, por tudo que eles fazem por mim, pelas orações, pelo incentivo, pelo investimento e por todo cuidado que sempre tem comigo.

À minha irmã Josiane, por toda paciência, incentivo e apoio, principalmente, nos momentos mais difíceis.

A todos meus familiares e amigos que me ajudaram e contribuíram de alguma forma ao longo desses anos de curso. Em especial a minha Tia Edileusa e José Felício que me receberam em João Pessoa e acolheram em sua casa durante meus primeiros anos de graduação.

Aos meus amigos e companheiros de Engenharia Química, que compartilharam momentos bons e difíceis comigo, tornando esses anos de curso mais leves e alegres.

A todos os professores que transmitiram os seus conhecimentos e contribuíram para a minha formação. Em especial ao meu orientador, professor Genaro Clericuzi, por toda orientação e ajuda concedida durante todo trabalho.

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) e ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) por possibilitar a realização das caracterizações necessárias para a pesquisa. Aos Laboratórios de Carvão Ativado e de Bioengenharia pela disponibilização de espaço e equipamento para realização de ensaios.

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH-54) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pela ajuda financeira durante o projeto de pesquisa.

À Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

EPÍGRAFE

“Há algumas virtudes suas que jamais seriam descobertas
se não fossem as provações pelas quais você passa.”

(Charles H. Spurgeon)

RESUMO

Nas atividades de exploração e produção de petróleo são gerados diversos resíduos prejudiciais ao meio ambiente, dentre os quais se destaca a água produzida. O descarte da água produzida é um problema bastante relevante para a indústria petrolífera, uma vez que para que ele possa ser realizado faz-se necessário um tratamento adequado que reduza o teor de contaminantes e adequue às condições determinadas pela legislação ambiental. Os tratamentos com os métodos convencionais apresentam pouca eficiência, não reduzindo suficientemente o conteúdo de óleo ou são bastante caros. Devido a esse fato, estudos têm sido realizados com a finalidade de desenvolver processos de separação mais baratos e eficientes. A utilização de trocadores iônicos naturais, como as argilas, que apresentem uma boa disponibilidade para um processo de separação eficiente, é um dos métodos alternativos estudados para este fim. Este trabalho tem como objetivo a obtenção, caracterização e avaliação do desempenho da argila organofílica como adsorvente na remoção de óleo de águas produzidas, visando seu uso na indústria petrolífera. Para tal finalidade a argila bentonita Verde Claro foi transformada em organofílica utilizando o sal quaternário de amônio Cloreto de Estearil Dimetil Amônio (Praepagen WB[®]). Primeiramente, as argilas em estudo foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR) e Análise Termogravimétrica (TG). Através dos resultados do DRX e FT-IR foi possível verificar que o sal quaternário de amônio foi efetivamente incorporado nas camadas das argilas. A redução do caráter hidrofílico da argila organofílica foi evidenciada pela Análise Termogravimétrica. Posteriormente as análises de caracterização, foram realizados os ensaios de adsorção pelo método de banho finito utilizando a água produzida. Os resultados demonstraram que as argilas organofílicas tratadas com o sal quaternário de amônio Praepagen WB[®] apresentaram um bom desempenho na remoção de óleo de águas produzidas, obtendo concentrações finais inferiores a 16,10 mg/L, que se encontra abaixo do limite máximo exigido pelo CONAMA para o descarte de água produzida. Os dados experimentais de adsorção ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir e o estudo da cinética mostrou que o processo atinge o equilíbrio em cerca de 240 minutos e apresenta uma cinética de pseudo-segunda ordem.

PALAVRAS CHAVE: Água produzida, Argila organofílica, Remoção de óleo, Adsorção.

ABSTRACT

Many residues harmful to the environment are generated in the activities of exploration and production of oil, among which the produced water is one of them. The disposal of the produced water is a very important problem for the oil industry, since in order to be able to do it, an appropriate treatment is necessary to reduce the content of contaminants and conforms it to the conditions determined by the environmental legislation. Treatments with conventional methods are either poorly efficient, not sufficiently reducing the oil content, or are quite expensive. Due to this fact, studies have been carried out with the purpose of developing cheaper and more efficient separation processes. The use of natural ionic exchanger, such as clays, which have a good availability for an efficient separation process, is one of the alternative methods studied for this purpose. This work aims to obtain, characterize and evaluate the performance of organophilic clay as an adsorbent in the removal of oil from produced water, aiming its use in the oil industry. For this purpose, the Verde Claro bentonite clay was transformed into organophilic using the quaternary ammonium salt Stearyl Dimethyl Ammonium Chloride (Praepagen WB[®]). Firstly, the clays under study were characterized by x-ray diffraction (XRD), absorption spectroscopy in the infrared region (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TG). Through the results of the XRD and FT-IR it was possible to verify that the quaternary ammonium salt was effectively incorporated into the layers of the clays. Thermogravimetric Analysis evidenced the reduction of the hydrophilic characteristic of the organophilic clay. After the characterization analyzes, adsorption tests were performed by the finite bath method using the produced water. The results demonstrated that the organophilic clays treated with the quaternary ammonium salt Praepagen WB[®] presented a good performance in the removal of oil from the water produced, obtaining final concentrations lower than 16.10 mg/L, which is below the maximum limit demanded by CONAMA for the disposal of produced water. The experimental data for the adsorption were better adjusted to the Langmuir model and the kinetics study showed that the process reached equilibrium in about 240 minutes and indicated a pseudo-second order kinetics.

KEYWORDS: produced water, organophilic clay, oil removal, adsorption.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Objetivos	13
1.2. Objetivos específicos	13
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
2.1. Águas Produzidas da Indústria de Petróleo	14
2.2. Óleo nas Águas Produzidas	15
2.3. Argilas.....	16
2.4. Argilas Organofílicas	17
2.5. Sais quaternários de Amônio	18
2.6. Adsorção	19
2.6.1. Isotermas de Freundlich.....	21
2.6.2. Isotermas de Langmuir	22
2.6.3. Cinética de Adsorção.....	24
2.7. Planejamento Experimental	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. Preparação da Argila Organofílica	26
3.2. Caracterização da argila.....	27
3.2.1. Difração de Raios X (DRX)	27
3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR).....	28
3.2.3. Análises Termogravimétrica (TG).....	28
3.3. Ensaio de Banho Finito	28
3.4. Planejamento experimental.....	29
3.4.1. Análise estatística do percentual de remoção de óleo (%Rem).....	30
3.5. Determinação das concentrações de óleo removido	31
3.5.1. Método do Clorofórmio.....	31

3.5.2.	Percentual de Remoção (% Rem) e Capacidade de remoção no equilíbrio (q_e)	32
3.6.	Isotermas de equilíbrio para a argila organofílica em sistema de banho finito	32
3.7.	Estudo cinético do processo de adsorção utilizando argila organofílica	33
4.	RESULTADOS	34
4.1.	Caracterização das argilas natural e organofílica.....	34
4.1.1.	Difração de Raio X (DRX).....	34
4.1.2.	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR).....	35
4.1.3.	Análise Termogravimétrica (TG)	37
4.2.	Análise estatística do percentual de remoção de óleo (%Rem)	38
4.3.	Isotermas de adsorção	42
4.4.	Cinética de adsorção	45
5.	CONCLUSÃO	48
6.	REFERÊNCIAS.....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama do processo de organofilização.	17
Figura 2. Estrutura do sal quaternário de amônio Preapagen WB [®]	19
Figura 3. Classificação de isothermas de adsorção.	20
Figura 4. Fluxograma da preparação da argila organofílica.	27
Figura 5. Difrátogramas da argila natural (PMT-1) e organofílica (PMT-1 ORG).	34
Figura 6. Espectro na região infravermelho da argila natural (PMT-1).	35
Figura 7. Espectro na região infravermelho da argila organofílica (PMT-1 ORG).	36
Figura 8. Curvas de Análise Termogravimétrica das argilas natural e organofílica.	37
Figura 9. Diagrama de Pareto para o %Rem.	40
Figura 10. Superfície de resposta do %Rem em função do pH e da temperatura.	41
Figura 11. Isotherma de adsorção da remoção de óleo de águas produzidas.	43
Figura 12. Gráfico da linearização da isotherma de adsorção pelo modelo de Freundlich.	44
Figura 13. Gráfico da linearização da isotherma de adsorção pelo modelo de Langmuir.	44
Figura 14. Cinética de adsorção do óleo pela argila organofílica.	45
Figura 15. Cinética de adsorção de óleo em argila organofílica obtida para o modelo de pseudo-primeira ordem.	46
Figura 16. Cinética de adsorção de óleo em argila organofílica obtida para o modelo de pseudo-segunda ordem.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis dos variáveis do planejamento experimental.	29
Tabela 2. Ensaios do planejamento experimental.	30
Tabela 3. Resultados obtidos do planejamento experimental.	38
Tabela 4. Efeitos para os fatores e os erros padrão associados ao %Rem.....	39
Tabela 5. Resultados obtidos para o %Rem e capacidade de remoção de óleo.	42
Tabela 6. Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.	45
Tabela 7. Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	47

1. INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera, atualmente, é bastante importante para o desenvolvimento econômico e industrial do Brasil. Muitos produtos utilizados no nosso dia a dia são provenientes desse setor petrolífero, porém juntamente com isso há a geração de resíduos prejudiciais ao meio ambiente. Nas atividades de exploração e produção de petróleo são gerados diversos resíduos prejudiciais, dentre os quais se destaca a água produzida.

Os volumes de água produzida aumentam com o tempo, e podem, para campos maduros, chegar a mais de 10 vezes o volume de óleo produzido. Estas águas podem conter óleo disperso, compostos orgânicos e inorgânicos e ainda, traços de substâncias químicas (OGP, 2005).

Devido a esse fato há necessidade de aprimoramento de técnicas para que o descarte desses resíduos ocorra dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente. No Brasil as resoluções nº 357/2005 e 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é que determinam a concentração máxima que um efluente industrial pode ter para que o descarte seja realizado, cada país possui uma regulamentação específica para o descarte de efluentes. Geralmente, nas indústrias de petróleo, são instalados equipamentos de separação como coalescedores, sedimentadores por gravidade e flotadores, visando reduzir as concentrações do óleo presente. Mas, em alguns casos estas tentativas não reduzem suficientemente o conteúdo de óleo (SILVA, 2005).

Técnicas alternativas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como as argilas, que apresentem uma boa disponibilidade para um processo ambiental eficiente e não destrutivo. Diversas argilas exibem alta seletividade e uma alta capacidade de adsorção, por esta razão, estão sendo estudadas para este processo de remoção. As argilas são consideradas bons adsorventes e, além disso, possuem baixo custo e são abundantes na natureza.

As argilas naturais possuem caráter hidrofílico o que dificulta as interações com compostos orgânicos, como o óleo residual. Porém, pode-se realizar uma modificação química em sua estrutura tornando-a organofílica, e possibilitando sua aplicação na remoção eficiente de compostos orgânicos. Desta forma visou-se estudar o comportamento da argila organofílica como um material adsorvente na remoção de óleo de águas produzidas da indústria de petróleo.

1.1. Objetivos

O objetivo geral é avaliar o desempenho da argila bentonita Verde Claro organofílica como adsorvente na remoção de óleo de águas produzidas da indústria de petróleo.

1.2. Objetivos específicos

- Desenvolver argilas organofílicas, a partir da argila bentonita nacional (Verde Claro).
- Avaliar o comportamento da argila Verde Claro após o tratamento com o sal quaternário de amônio Praepagen WB (Cloreto de Estearil Dimetil Amônio).
- Caracterizar as argilas natural e organofílica por meio das técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR) e Análise Termogravimétrica (TG).
- Testar a eficiência de adsorção da argila organofílica em ensaios de banho finito de águas produzidas e determinar o teor de óleo nas soluções após o contato com a argila organofílica; Avaliar a argila organofílica, quanto ao seu Percentual de Remoção (%Rem).
- Determinar as condições otimizadas do processo através de um planejamento experimental, utilizando metodologias de análise estatística (ANOVA, gráfico de Pareto, superfície de resposta); Descrever a equação, estatisticamente significativa, que forneça a relação entre as variáveis (pH e Temperatura) e a resposta (Percentual de remoção de óleo).
- Avaliar a adsorção através da construção de isotermas de adsorção empregando modelos matemáticos e estudar a cinética do processo.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Águas Produzidas da Indústria de Petróleo

O termo água produzida é dado a toda água produzida junto com o óleo, sendo originária da formação geológica ou água da injeção de água dos processos de recuperação de petróleo (FERNANDES JR., 2002).

Entre os aspectos que merecem atenção estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. Esses aspectos fazem com que o gerenciamento da água produzida requeira cuidados específicos, não apenas relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas, também, os ambientais. Como consequência, o gerenciamento dela resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção (AMINI et al., 2012).

Segundo Fontes (2010), os contaminantes presentes nas águas produzidas podem causar efeitos nocivos sobre o meio ambiente, pois, depois do descarte, alguns permanecem dissolvidos, e outros tendem a sair de solução. Acredita-se que os efeitos nocivos causados ao meio ambiente estão relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida.

A presença de água associada ao petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte os maiores inconvenientes estão associados à necessidade de superdimensionamento as instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas, tanques, etc., além do maior consumo de energia e segurança operacional. Em virtude de sua composição a água produzida pode sofrer variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e/ou incrustação, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios, podendo redundar em acidentes humanos e/ou ambientais (BRASILEIRO et al., 2005).

Estão presentes tanto nas operações onshore quanto offshore e são consideradas o rejeito de maior volume em toda a exploração e produção de petróleo, configurando-se assim como um grande problema ambiental, operacional e gerencial (FONTES, 2010).

De acordo com Nunes (2009) na exploração e produção de petróleo e gás, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, o volume de água de produção pode exceder até

dez vezes o volume de óleo produzido. Assim, o descarte deste efluente, que contém uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos, representa um grave problema ambiental.

2.2. Óleo nas Águas Produzidas

A água contaminada com óleo é extremamente prejudicial à vida aquática, e devido a isto, remover o óleo da água é um aspecto importante no controle da poluição em diversos campos da indústria (REED et al., 1999). O óleo presente na água produzida pode apresentar-se de três formas básicas: óleo livre, emulsões instáveis e estáveis de óleo em água. O óleo livre e as emulsões instáveis podem ser mecanicamente e quimicamente tratados por métodos relativamente simples, porém as emulsões estáveis de óleo em água são as mais difíceis de serem separadas. Os tratamentos com os processos convencionais ou não apresentam eficiência adequada de separação ou não são economicamente viáveis, pois podem produzir grandes quantidades de lama que necessitam também de tratamento (SILVA, 2005).

A água produzida pode ser descartada em corpos receptores ou ser utilizada na injeção em poços de petróleo. Porém, para essa disposição, faz-se necessário o adequado tratamento dessa corrente líquida. No caso de descarte em corpos receptores, o limite é de até 20 mg/L de óleos e graxas na água produzida, segundo a Resolução 357 / 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Especificamente, para descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393 / 2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabelece que o descarte de água produzida deve obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Sendo a concentração de óleos e graxas a determinada pelo método gravimétrico. De acordo com a Petrobras, para injeção em poços de petróleo, a água deverá ter no máximo 5 mg/L de TOG.

Dentre os materiais que estão disponíveis para a remoção de contaminantes da água produzida, adsorventes eficazes e econômicos têm sido investigados, dentre esses adsorventes as argilas tem chamado a atenção como materiais adequados para a remoção de produtos químicos tóxicos e produtos oleosos (ALTHER, 2002 apud SILVA, 2014).

2.3. Argilas

Argila é definida como uma rocha natural, de granulação fina, terrosa, que geralmente quando umedecida com água adquire certa plasticidade, são essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Também define argila como sendo uma rocha finamente dividida, constituída por argilominerais, geralmente cristalinos, mas podendo também conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas. Quimicamente, os argilominerais são considerados silicatos de alumínio hidratados, podendo conter certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos (como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e outros) de estrutura cristalina em camadas lamelares ou de estrutura fibrosa (SOUZA, 1992).

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; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2mm (VOSSEN, 2009).

Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina, compostas essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%. É uma argila que adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita. A Montmorilonita, também denominada como esmectita, é o nome dado à argila que foi identificada por Knight em 1896 em Montmorillon, uma cidade na região de Poitou na França (argila que possuem alto teor do argilomineral montmorilonita). A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. As argilas esmectíticas caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca cátions (CTC) e também por apresentarem uma expansão elevada quando se encontram em suspensão (PAIVA et al., 2008).

Valenzuela et al. (1992) classifica as bentonitas segundo seus cátions trocáveis presentes em: homocatiônica (quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente) e em policatiônica (quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, cátions como

sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equiparados).

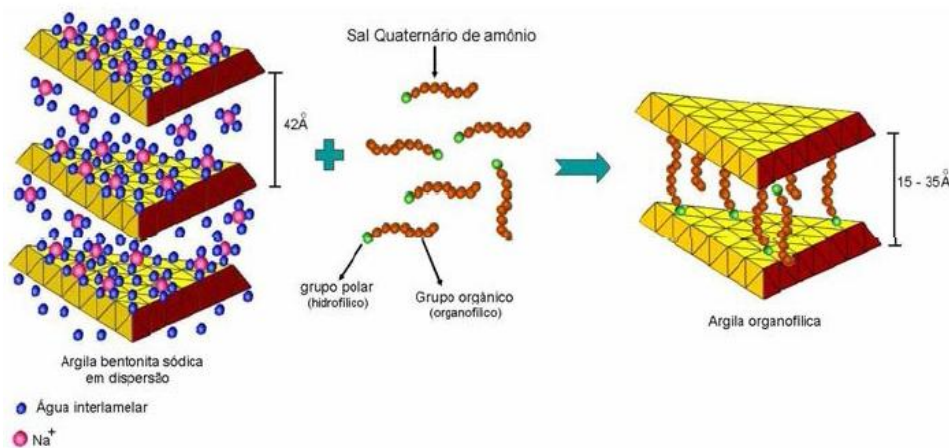
De acordo com estimativas do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) no ano de 2014 a distribuição nacional das reservas de bentonita encontra-se: Paraná (45,6%), São Paulo (24,5%), Paraíba (21,8%) e Bahia (8,1%).

2.4. Argilas Organofílicas

A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações (PAIVA et al., 2008). Um dos processos de modificação de argilas é a organofilização. As argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais.

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas. Bentonitas organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica, através da inserção de sais quaternários de amônio dentro das lamelas da argila. A inserção dessas moléculas orgânicas, como mostrado na Figura 1, faz com que ocorra expansão entre os planos basais da argila, e muda sua natureza hidrofílica para organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas, como a remoção de compostos orgânicos (PAIVA et al., 2008).

Figura 1. Diagrama do processo de organofilização.



Fonte: MARTINS et al., 2007.

Embora existam outros tipos de adsorventes para removerem a maioria dos poluentes, alguns são suscetíveis à obstrução dos poros na sua estrutura gerada por hidrocarbonetos grandes. A preferência quanto ao uso de argilas esmectíticas nas sínteses organofílicas, deve-se às pequenas dimensões dos cristais e a elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais isso faz com que as reações de intercalação sejam mais rápidas e eficientes (NGUYEN et al., 2013).

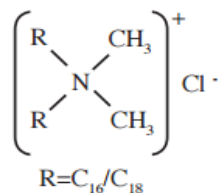
Quando sal quaternário é adicionado a dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio que estavam presentes nas superfícies da bentonita sódica, passando de hidrofílica para organofílica. Devido à afinidade que têm por orgânicos, elas possuem um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas, sendo bastante estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e contaminantes sólidos (VIEIRA et al., 2002). Podendo ser utilizada no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes e em revestimentos de aterros. Empregadas como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, em lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos (PEREIRA, 2003).

2.5. 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). Eles possuem um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia extensa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, sendo utilizados na preparação de argilas sem agredir o meio ambiente, por serem compostos atóxicos, biodegradáveis e com propriedades de tensoativos ou surfactantes. Sendo empregados também na composição desinfetantes, detergentes, amaciantes e condicionadores (SILVA, 2005).

Os cátions quaternários, como C_{16} ou C_{18} , permitem a formação de grandes galerias com maiores diâmetros entre as camadas com propriedades hidrofóbicas, ou seja, com aumento do comprimento, isto é, do número de carbonos da molécula linear, é possível conseguir que o cátion quaternário de amônio fique perpendicular ao plano das camadas 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 mostrada na Figura 2.

Figura 2. Estrutura do sal quaternário de amônio Preapagen WB®.



Fonte: BARBOSA et al., 2010.

A utilização dos sais quaternários de amônio na obtenção de argilas organofílicas tem se mostrado bastante significativa, também foi estudada por Cunha (2014), Silva (2014), Barbosa (2010), Paiva et al. (2008).

2.6. Adsorção

Segundo Ruthven (1984), o processo de adsorção é baseado na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Há na mistura um composto que está diluído na fase fluida, podendo ser gás ou líquido, e um sólido, que é o adsorvente. Quando estas duas fases entram em contato, o composto que está diluído se difunde indo do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre o seio da solução e a superfície do material sólido. Comparando com outros processos de separação, a vantagem que a adsorção possui é o fato dela apresentar uma alta seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo custo energético. As características principais que um material adsorvente deve possuir são uma alta seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica e elevada capacidade de adsorção para que a separação ocorra de maneira econômica. Dentre os adsorventes mais comuns estão zeólitas, carvões ativados, sílica-gel, argilas naturais e argilas modificadas.

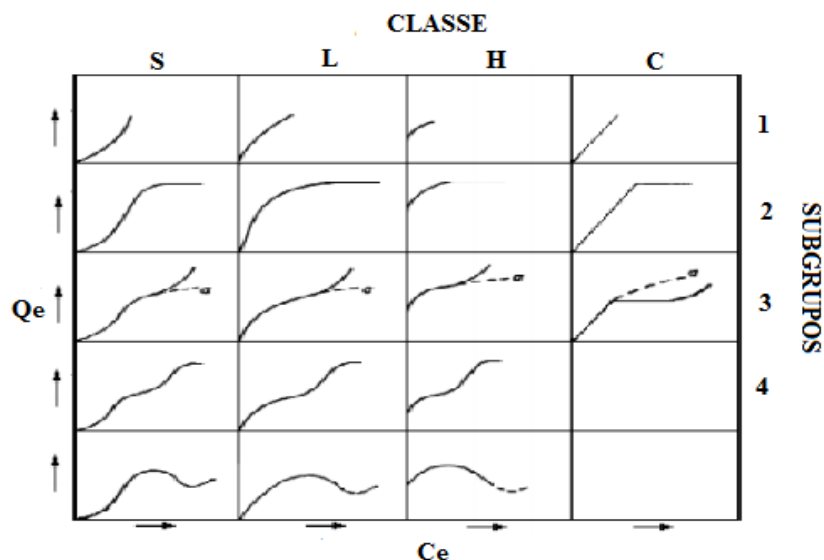
O processo de adsorção depende de fatores como, estrutura molecular ou natureza do adsorvente (área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material), natureza e concentração do adsorbato (da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade), condições de adsorção (temperatura, pH, velocidade de agitação e relação sólido-fluído) (FOUST et al., 1982; FONTES, 2010)

O fenômeno da adsorção envolve dois tipos de interações, a quimissorção e a fisissorção. Na quimissorção ocorre uma interação química entre o sólido adsorvente e o soluto a ser adsorvido, ou seja, ocorre transferência de elétrons de uma espécie para outra. Esta ligação química gera a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente, alterando a natureza química do adsorbato, assim a quimissorção é um processo irreversível. Já a fisissorção ocorre através de forças intermoleculares entre espécies, como as forças de Van der Waals, e por serem interações de fraca intensidade, a fisissorção é um processo reversível (RUTHVEN, 1984).

A relação entre a quantidade adsorvida de determinado adsorbato e a concentração de equilíbrio, em uma determinada temperatura, é conhecida como isoterma de adsorção. Em função das forças predominantes, das características físico-químicas do adsorbato e das propriedades do sistema, a isoterma pode assumir uma forma ou outra (ATKINS, 1999).

As isotermas de adsorbatos orgânicos podem ser divididas em quatro classes principais de acordo com a natureza inicial da curva que descreve a isoterma e as variações de cada classe, sendo também divididas em subgrupos de acordo com a configuração final dessas curvas. As quatro principais classes de isotermas são: S, L, H e C. Sendo que S e L são isotermas do tipo Langmuir, H isoterma de alta afinidade e C isoterma constante de partição (OSCIK, 1982 apud BUENO, 2007). A Figura 3 apresenta um quadro da classificação de isotermas.

Figura 3. Classificação de isotermas de adsorção.



Fonte: OSCIK, 1982 apud BUENO, 2007.

Onde, Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio capacidade C_e é a concentração do adsorbato em equilíbrio.

Segundo Bueno (2007) as isotermas do tipo S ocorrem quando três das seguintes condições são satisfeitas: A molécula do soluto é mono funcional, ou seja, razoavelmente hidrofóbicas; Existe interação moderada causando empacotamento vertical das moléculas na superfície do sólido; Há competição das moléculas do solvente ou de outras moléculas adsorvidas pelos sítios do adsorvente. Para ocorrerem isotermas do tipo L é necessário que as moléculas sejam adsorvidas em camadas, ou seja, a adsorção ocorra horizontalmente, e deve haver uma pequena competição dos sítios da superfície pelo solvente. Assim, a dificuldade de se preencher os sítios vagos por outras moléculas de soluto cresce com a quantidade de sítios já preenchidos. Já as isotermas do tipo H, que representam um caso especial de L, o soluto apresenta alta afinidade e é completamente adsorvido pelo sólido. As isotermas do tipo C ocorrem nas seguintes condições: Há presença de moléculas “flexíveis” nos poros, tendo regiões com diferentes graus de cristalinidade; O soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente que o solvente, ocorrendo uma penetração mais forte no adsorvente. Sendo por isso chamada isoterma de partição, pois caracterizam uma partição entre soluto e o adsorvente.

O estudo sobre equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato em um processo de adsorção baseia-se na apresentação dos dados experimentais em forma de cinética e de isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção da maioria dos processos têm sido satisfatoriamente ajustadas por meios dos modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir (ATKINS, 1999).

2.6.1. Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico desenvolvido em 1906. Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, ou seja, vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias (FREUNDLICH, 1906 apud NASCIMENTO et al., 2014). A isoterma de Freundlich é dada pela Equação 1:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

Onde, q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/ L) ;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ((mg/g) (mg/g)^{1/n});

$1/n$: constante relacionada à intensidade de adsorção de Freundlich.

A equação 1 é utilizada em sua forma linearizada, obtida pela aplicação de propriedades logarítmicas, tornando-se:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (NASCIMENTO et al., 2014).

2.6.2. Isotermas de Langmuir

Segundo Silva (2010) entre os modelos representativos dessas relações de equilíbrio, um dos mais utilizados é o de Langmuir, que ocorre geralmente quando a natureza de interação do adsorbato com a fase sólida é química. A expressão que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 3.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Onde, q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg /g);

q_m : capacidade máxima de adsorção (mg/ g);

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/ L) ;

K_L : constante de adsorção de Langmuir (L/ mg).

No modelo de Langmuir, consideram-se os seguintes pressupostos: A superfície é assumida como sendo homogênea, ou seja, composta por somente um tipo de sítio de

adsorção; As espécies adsorvidas interagem somente com um tipo de sítio ativo de forma que cada sítio pode acomodar somente uma molécula e que haja formação de uma monocamada; A adsorção é limitada à monocamada; Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras (LANGMUIR, 1916; SILVA, 2010).

Os desvios da idealidade do modelo de Langmuir são devidos à heterogeneidade da superfície e/ou interações entre os sítios, ou seja, a superfície apresenta duas ou mais classes de sítios com diferentes afinidades, ou então, à medida que um sítio é ocupado por uma molécula, há uma diminuição ou aumento da probabilidade de que a molécula seguinte possa interagir com um sítio vizinho (ROUQUEROL et al., 1999; SILVA, 2010).

Segundo Nascimento et al. (2014) a Equação 3 pode ser linearizada de várias formas para determinar os valores de K_L e q_m , como mostrado nas Equações 4, 5 e 6:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (5)$$

$$q_e = q_m - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

Geralmente, as duas primeiras formas são mais utilizadas. Portanto, tomando como base a Equação 4, a construção do gráfico $1/q_e$ versus $1/C_e$ irá produzir uma linha reta (a qual é geralmente obtida por um procedimento de ajuste linear por mínimos quadrados) com inclinação $1/(K_L q_m)$ e intercepção $1/q_m$. Conhecendo os valores da inclinação e a intercepção, pode-se calcular valores para os parâmetros K_L e q_m (NASCIMENTO et al., 2014).

Para verificar se a adsorção é ou não favorável na isoterma de Langmuir, determina-se o parâmetro de equilíbrio R_L (constante adimensional), conforme a Equação 7. A adsorção é favorável para valores de R_L entre 0 e 1 (SHINZATO et al., 2009).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

Onde, C_0 corresponde à concentração inicial da solução (mg/L) e K_L à constante de Langmuir.

2.6.3. Cinética de Adsorção

De acordo com Silva (2010), o conhecimento da cinética de adsorção serve para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa entre as fases e reação química, sendo que vários modelos cinéticos podem ser testados para interpretar os dados experimentais, com destaque para os modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN e SVENSKA 1898) e de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY 1999). Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção. A cinética permite ainda determinar a quantidade de soluto que é retirada de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância quando se deseja projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção.

O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser representado pela equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (8)$$

Onde, q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g);

k_1 : Constante de equilíbrio de primeira ordem (min^{-1});

q_t : quantidade de soluto adsorvido em função do tempo (mg/g);

t : tempo (min).

Integrando a Equação 5 usando como condição de contorno t variando de 0 a t e q_t variando de 0 a $q_t(t)$ e linearizando, obtêm-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303 t} \quad (9)$$

A Equação 6 é utilizada para determinar os parâmetros cinéticos q_e e k_1 . Para determiná-los, constrói-se um gráfico de $\log(q_e - q_t)$ em função de t , usando os dados experimentais dos ensaios de cinética.

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela seguinte equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Onde, q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g);

k_2 : constante de equilíbrio de segunda ordem ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$);

q_t : quantidade de soluto adsorvido em função do tempo (mg/g);

t : tempo de adsorção (min).

Integrando a Equação 7 utilizando as mesmas condições de contorno usadas para o modelo de pseudo-primeira ordem e linearizando, obtêm-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

A Equação 8 pode ser utilizada para determinar os parâmetros cinéticos q_e e k_2 . Para isto, deve-se construir um gráfico de $1/q_t$ em função de t , usando os dados experimentais dos ensaios cinéticos (SILVA, 2010).

2.7. Planejamento Experimental

O planejamento experimental é um método quem tem por finalidade obter maior precisão estatística sobre a variável resposta com menor custo e num menor tempo de execução, devido à necessidade da realização de uma menor quantidade de experimentos.

Segundo Neto (2007) utilizando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos.

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por k^n , onde n é o número de fatores e k é o número de níveis escolhidos. Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em dois níveis, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-) e o ponto central é representado por (0). Os efeitos obtidos em cada um dos experimentos avaliados são, posteriormente, utilizados para gerar informações a respeito das tendências de cada fator estudado (MOURA, 2008).

Para estudar o processo desejado de maneira mais completa pode-se utilizar planejamentos fatoriais mais completos, como o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Através desse tipo de planejamento pode-se verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão. Segundo Calado et al. (2003), o DCCR, de forma geral, consiste em um planejamento fatorial 2^n , com $2n$ corridas axiais ($\pm\alpha$) ou estrela e n_c repetições

do ponto central. O parâmetro α é chamado de rotatibilidade, sendo este a distância a partir do centro do planejamento até os pontos axiais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Fenômenos de Transporte do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em parceria com o Laboratório de Bioengenharia, também do Departamento de Engenharia Química e com o Laboratório de Carvão Ativado, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB.

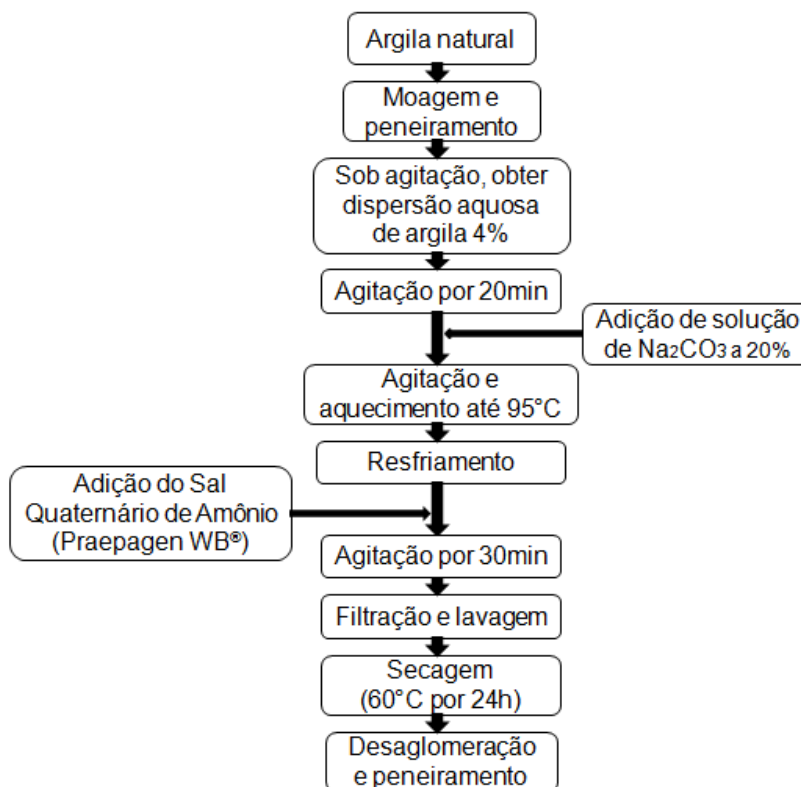
Foi utilizada a argila nacional bentonita Verde Claro cedida pela Pegmatech - Especialidades Tecnológicas Ltda. O sal quaternário de amônio, utilizado na organofilização da argila foi o Cloreto de Estearil Dimetil Amônio de nome comercial Praepagen WB[®], cuja estrutura molecular foi mostrada na Figura 2. A água produzida utilizada, cujo teor de óleo e graxas (TOG) é de 118mg/L, foi adquirida em parceria com a UTC Engenharia e coletada de campos de petróleo do estado de Rio Grande do Norte.

3.1. Preparação da Argila Organofílica

Inicialmente, a argila natural foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200mesh (abertura de 0,005mm), em seguida foi adicionada lentamente e sob agitação mecânica constante, em Becker de vidro contendo 768mL de água destilada, até a obtenção de uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32g), após a dispersão o material permanecerá em constante agitação por 20 minutos. Para transformar a argila policatônica na forma mais sódica possível será necessário um tratamento com carbonato de sódio, adicionando-se solução concentrada de carbonato de sódio a 20%, sob agitação constante e aquecimento até 95 °C, à dispersão. Após a troca catiônica e resfriamento natural da dispersão realizará o tratamento com o sal quaternário de amônio onde acrescentará aos poucos o sal quaternário de amônio na proporção de 100 meq/100g de argila (solução contendo 20 mL de água e 20,4 g do sal quaternário), após adição completa do sal agitou-se por 30 minutos. Depois da agitação a dispersão será filtrada em funil de Büchner, acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4 L de água destilada. Ao término da filtração, os sólidos obtidos serão seco em estufa a 60°C

$\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e posteriormente levado para caracterização (PEREIRA et al., 2007). Os procedimentos da preparação da argila são apresentados no fluxograma na Figura 4.

Figura 4. Fluxograma da preparação da argila organofílica.



Fonte: Própria, 2017.

3.2. Caracterização da argila

As argilas foram caracterizadas pelas técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TG).

As análises de DRX e FT-IR foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB e a Análise Termogravimétrica (TG) foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.2.1. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma de raios X fornece uma análise qualitativa das fases cristalina presentes numa determinada amostra, com uma sensibilidade de 0,5%, dependendo do grau de

cristalinidade de cada fase. Quanto mais adequada à cristalinidade da fase, maior é a sensibilidade. É aplicável a substâncias orgânicas e, principalmente, minerais (FRANÇA & LUZ, 2002 apud FONTES, 2010).

A análise de DRX é importante para identificar a cristalinidade do material e avaliar as alterações na estrutura da argila após o processo de organofilização.

As amostras foram analisadas pelo método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó. As medidas foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido entre 3 e 50° , passo de $0,020^\circ$ e tempo de 0,6 segundos.

3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR)

A análise dos espectros na região do infravermelho é uma importante técnica de caracterização, pois fornece uma avaliação qualitativa da presença de grupos funcionais próprios do argilomineral puro e modificado. Os espectros de adsorção foram obtidos pelo espectrofotômetro de pesquisa infravermelho por transformada de Fourier modelo vertex 70 – Bruker, em comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.3. Análises Termogravimétrica (TG)

Esta análise estuda a variação de massa de uma substância em função de uma faixa de temperatura, que normalmente é linear com o tempo. A curva resultante fornece informações da estabilidade térmica, composição da amostra inicial e até de possíveis intermediários formados ao longo do experimento.

3.3. Ensaios de Banho Finito

Os experimentos foram realizados pelo processo de adsorção em banho finito utilizando a água produzida adquirida na indústria do petróleo.

Como se deseja avaliar a remoção do óleo presente na água produzida utilizando a argila organofílica como adsorvente, as condições para cada ensaio foram determinadas através do planejamento experimental.

Os ensaios foram preparados adicionando 1g de argila organofílica a erlenmeyers contendo 50 mL da água produzida. Em seguida, leva-se os erlenmeyers para a agitação mecânica em uma Incubadora Shaker da SOLAB modelo SL 221 com rotação de 240 rpm, durante 5 horas, sob as condições determinadas no planejamento experimental.

3.4. Planejamento experimental

Visando avaliar a tendência para otimizar a eficiência do processo de adsorção foi adotado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para avaliar o efeito das variáveis (pH e Temperatura) sobre o percentual de remoção do óleo da água produzida (%Rem). As variáveis escolhidas foram pH e Temperatura, devido a possibilidade de melhor controle dentro das condições disponíveis no local de realização dos ensaios. Sendo realizado um planejamento fatorial 2^2 incluindo 4 ensaios nas condições axiais ($\pm\alpha$) e 3 repetições no ponto central, totalizando 11 experimentos. A Tabela 1 apresenta os níveis das variáveis estudadas.

Tabela 1. Níveis dos variáveis do planejamento experimental.

Variáveis		Níveis				
		- α	-1	0	+1	+ α
pH	(x_1)	2	3	5	7	8
Temperatura	(x_2)	25	28	34	40	42

A faixa de variação entre os níveis inferior e o superior de cada variável independente foi estabelecida de acordo com dados encontrados na literatura para o processo estudado. Os valores das condições axiais ($\pm\alpha$) são calculados em função do número de variáveis independentes ($n=2$), através da Equação 12:

$$\alpha = (2^n)^{1/4} = \pm 1,41 \quad (12)$$

Os ensaios foram realizados nas condições conforme o planejamento experimental apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Ensaios do planejamento experimental.

Ensaios	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	(x ₁)	(x ₂)	pH	Temperatura (°C)
1	-1	-1	3	28
2	+1	-1	7	28
3	-1	+1	3	40
4	+1	+1	7	40
5	-1,41	0	2	34
6	+1,41	0	8	34
7	0	-1,41	5	25
8	0	+1,14	5	42
9	0	0	5	34
10	0	0	5	34
11	0	0	5	34

A partir dos ensaios realizados no planejamento experimental, através da análise estatística, é possível verificar se existe efeito significativo entre as variáveis (pH e temperatura) e o percentual de remoção de óleo (%Rem). E, assim determinar as condições otimizadas para o processo estudado.

3.4.1. Análise estatística do percentual de remoção de óleo (%Rem)

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram analisados utilizando o software *Statistica 6.0.*, sendo usada uma análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos, analisar sua significância e avaliar a predição ou não do modelo matemático, a um nível de confiança de 95%.

O processo de modelagem é realizado ajustando-se os modelos matemáticos, lineares ou quadráticos, relacionando com os resultados obtidos a partir do planejamento fatorial. A modelagem ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo,

sendo o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada (RISSO et al., 2006). O modelo estatístico usado para estimar as respostas do DCCR (planejamento $2^2 + 4$ ensaios nas condições axiais + 3 repetições no ponto central) pode ser descrito pela Equação 13, admitindo-se que os resultados apresentem significância de todos os coeficientes e de suas respectivas interações.

$$\% \text{ Rem} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 \quad (13)$$

Onde,

% Rem: Variável resposta do modelo;

β_0 : Média geral modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente ao pH;

β_2 : Coeficiente do modelo referente à temperatura;

β_{12} : Coeficiente do modelo referente à interação pH e temperatura;

β_{11} : Coeficiente do modelo referente ao pH quadrático;

β_{22} : Coeficiente do modelo referente à temperatura quadrática;

Os coeficientes da equação β_{ij} são estimativas dos parâmetros do modelo, x_1 e x_2 são, respectivamente, os fatores pH e temperatura.

3.5. Determinação das concentrações de óleo removido

3.5.1. Método do Clorofórmio

A concentração de óleo presente na água após a agitação foi determinada através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV-Visível. Inicialmente, foi preparada uma curva de calibração, variando as concentrações de óleo presente na água e o solvente utilizado foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262nm nas amostras avaliadas.

Para determinar a quantidade de óleo presente na água a técnica consistiu em coletar 5 mL da amostra a ser analisada e adicionou-se 5 mL de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação da fase, foi feita a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo). Foi realizada

a leitura da absorbância, em 262nm no espectrofotômetro. E por meio da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra (CUNHA, 2014).

3.5.2. Percentual de Remoção (% Rem) e Capacidade de remoção no equilíbrio (q_e)

A porcentagem de remoção do óleo (% Rem) e a capacidade de remoção do óleo em equilíbrio (q_e) são determinadas através das equações 14 e 15, respectivamente, abaixo:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) * 100 \quad (14)$$

Onde, C_0 : concentração inicial da solução (mg/L)

C_f : concentração final da solução (mg/L)

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (15)$$

Onde, V: volume da solução (mL)

m: massa de adsorvente (g)

C_0 : concentração inicial da solução (mg/L)

C_e : concentração no equilíbrio (mg/L)

3.6. Isotermas de equilíbrio para a argila organofílica em sistema de banho finito

Os ensaios foram realizados colocando-se 50 mL de solução de água produzida, com concentrações entre 20 e 118 mg/L, em erlenmeyers de 125 mL contendo aproximadamente 1g de argila organofílica, nas condições de pH e temperatura definidas através dos ensaios do planejamento experimental, que forneceram a melhor porcentagem de remoção de óleo, sendo pH 3 e temperatura de 28°C, mantidos sob agitação de 240rpm por 6 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema. Para realizar o ajuste do pH foi adicionado ácido clorídrico 0,1M.

O equipamento utilizado foi uma Incubadora Shaker da SOLAB modelo SL 221 com controle de agitação e temperatura. Após o tempo do ensaio, as amostras foram retiradas do

equipamento e deixadas em repouso por algumas horas, visando à total decantação da argila. A determinação da concentração de óleo ainda presente nas amostras foi realizada pelo Método do Clorofórmio.

3.7. Estudo cinético do processo de adsorção utilizando argila organofílica

Foi utilizado sistema de banho finito na realização do estudo cinético, com as condições de pH e temperatura definidas nos ensaios anteriores, que forneceram a melhor percentagem de remoção de óleo e com a concentração da água produzida adquirida.

Para realização do estudo foram preparados erlenmeyers contendo 50 mL de água produzida e 1g de argila organofílica. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação mecânica em uma Incubadora Shaker com rotação constante de 240 rpm.

Visando-se estudar a cinética de remoção, as amostras foram mantidas sob agitação em intervalos de tempos de 1, 5, 10, 30, 60, 120, 240 e 360 minutos, para a obtenção da curva de concentração de óleo em função do tempo de remoção, tendo em vista avaliar o tempo de equilíbrio do sistema.

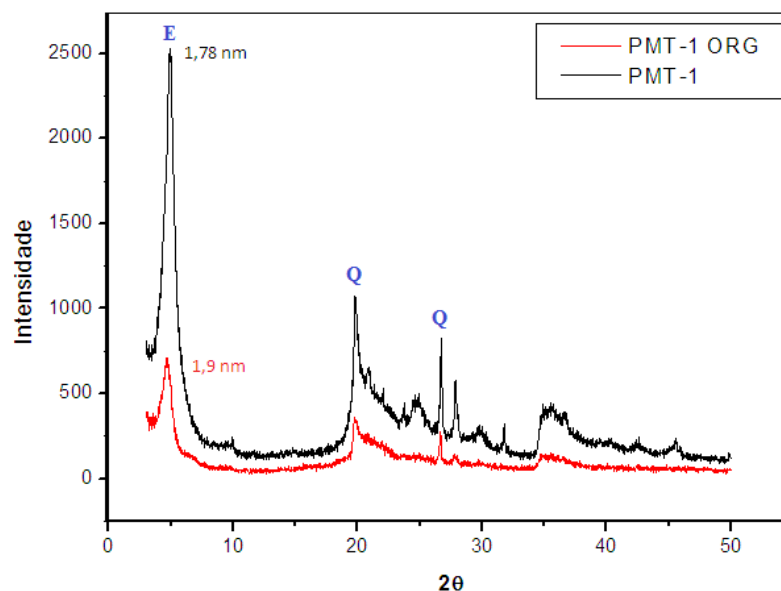
4. RESULTADOS

4.1. Caracterização das argilas natural e organofílica

4.1.1. Difração de Raio X (DRX)

A Figura 5 apresenta as curvas referentes às análises de DRX das amostras de argila natural (PMT-1) e organofílica (PMT-1 ORG).

Figura 5. Difratoformas da argila natural (PMT-1) e organofílica (PMT-1 ORG).



Fonte: Própria, 2017.

Observando os difratogramas das argila natural (PMT-1) e organofílica (PMT-1 ORG) é possível verificar picos característicos das bentonitas, que tem como argilomineral predominante esmectita (E), observa-se também picos referentes ao quartzo (Q), um mineral não esmectítico que se apresenta como impureza, essas características foram observadas também por Cunha (2014), Rodrigues (2009), Wang et al. (2004).

O difratograma possibilita verificar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais $d_{(001)}$ da argila natural com a argila organofilizada, pois o valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado e metodologia de preparação (PAIVA et al., 2008).

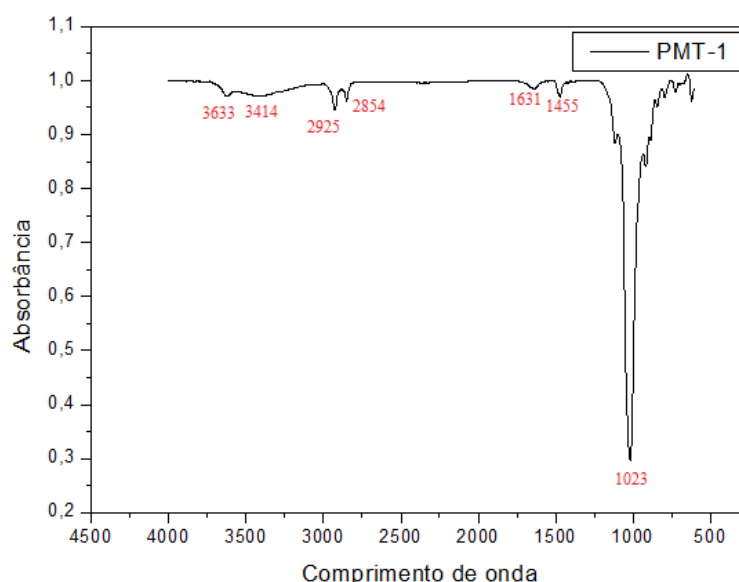
Pode-se observar diferenças significativas nos espaçamentos basais entre a argila natural e a organofílica. Através dos resultados obtidos observou-se que o sal quaternário de amônio foi incorporado nas camadas da argila. Segundo Paiva et al. (2008) o espaçamento entre as camadas da argila é aumentado após o processo de organofilização devido à troca entre os íons sódio pelo cátion proveniente do sal quaternário de amônio, promovendo a antecipação do ângulo 2θ referente ao primeiro pico.

Comparando as curvas observa-se que ocorreu o deslocamento do pico esmectítico na argila organofílica, os valores observados foram de 1,78 nm para a argila natural e 1,9 nm para a argila organofílica, evidenciando o aumento do espaçamento basal em relação à argila natural. Esse aumento no espaçamento também foi observado por Cunha (2014), Rodrigues (2009), Barbosa (2006).

4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FT-IR)

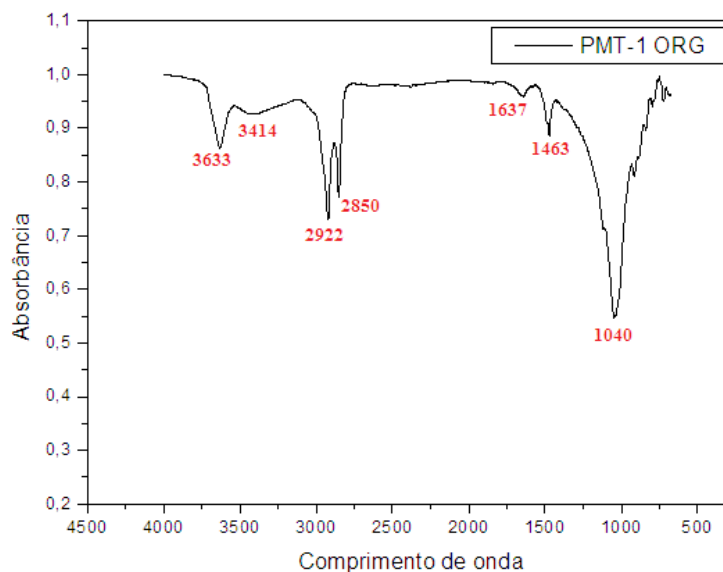
Os espectros (FT-IR) das argilas natural (PMT-1) e organofílica (PMT-1 ORG) são apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Figura 6. Espectro na região infravermelho da argila natural (PMT-1).



Fonte: Própria, 2017.

Figura 7. Espectro na região infravermelho da argila organofílica (PMT-1 ORG).



Fonte: Própria, 2017.

As amostras da argila natural e organofílica apresentam bandas na região entre 3640 - 3400 cm^{-1} e em aproximadamente 1630-163 cm^{-1} , essas bandas são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo do grupo OH, referentes à água adsorvida nas esmectitas. As bandas observadas, em ambas as amostras, na região entre 1000 e 1050 cm^{-1} , são características das ligações Si-O-Si (MADEJOVÁ et al., 2002).

Observando os espectros da argila natural (Figura 6) e da argila organofílica (Figura 7), verifica-se que nas argilas modificados há presença acentuada de bandas correspondentes a intercalação do sal quaternário de amônio. Observa-se uma banda na faixa de 2922 cm^{-1} correspondente as vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH_2 , outra na faixa de 2850 cm^{-1} correspondente as vibrações de estiramento simétrico do grupo CH_2 e também uma banda na faixa de 1463 cm^{-1} corresponde às vibrações de flexão do grupo CH_3 . Segundo Mota (2011) a presença de bandas de absorção referentes aos grupos CH_2 e CH_3 nos espectros infravermelhos da argila organofílica evidenciam que ocorreu a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila.

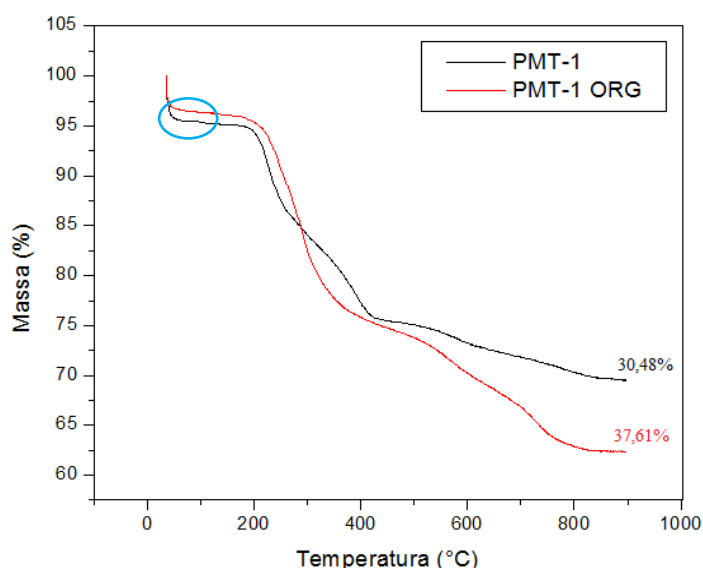
Observa-se a existência de bandas em 2925, 2855 e 1455 cm^{-1} na argila ainda em seu estado natural, antes do processo de organofilização. Essas bandas são atribuídas à presença de matéria orgânica, devido à ineficiência do processo de purificação da argila natural, essa situação também foi observada por Zanini (2008) e Kozak & Domka (2004). Porém, após o

processo de organofilização, percebe-se que os picos nessa região apresentam-se bem mais acentuados comprovando que de fato ocorreu a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila utilizada.

4.1.3. Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 8 são mostradas as curvas de Análise Termogravimétrica (TG) da argila natural (PMT-1) e da argila organofílica (PMT-1 ORG).

Figura 8. Curvas de Análise Termogravimétrica das argilas natural e organofílica.



Fonte: Própria, 2017.

Os resultados de análises Termogravimétricas (TG) mostram que a argila natural e organofílica sofreram uma perda de massa durante o processo de aquecimento. Essa perda de massa é maior para a argila organofílica, pois é relativa à perda da matéria orgânica presente na estrutura da argila organofílica. Através da observação das perdas de massa entre 30 e 120°C, referentes à perda de água livre, nas curvas da argila natural e da organofílica, é possível verificar a redução do caráter hidrofílico da argila organofílica, esse resultado também foi observado por Barbosa (2010) e Silva (2014).

Por meio das curvas da análise termogravimétrica foi possível observar que para a argila natural a perda de massa total foi de 30,48% e para a argila organofílica foi de 37,61%,

a maior perda de massa para a argila organofílica evidencia a intercalação do sal em sua estrutura.

4.2. Análise estatística do percentual de remoção de óleo (%Rem)

Os resultados obtidos para o percentual de remoção do óleo (%Rem) da água produzida utilizando a argila organofílica como adsorvente estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos do planejamento experimental.

Ensaio	pH	Temperatura (°C)	%Rem
1	3	28	96,59
2	7	28	91,47
3	3	40	91,47
4	7	40	88,06
5	2	34	94,88
6	8	34	88,06
7	5	25	94,88
8	5	42	89,77
9	5	34	89,77
10	5	34	91,47
11	5	34	89,77

Através dos resultados experimentais apresentados na Tabela 3, verifica-se que foram obtidos bons percentuais de remoção, indicando que a argila organofílica utilizada apresenta uma boa eficiência na remoção de óleo de água produzida. A partir da observação dos dados da tabela pode-se verificar que a condição de pH e temperatura que mais favoreceu o processo de adsorção, indicada pela obtenção do maior percentual de remoção, foi a empregada no ensaio 1, pH 3 e temperatura de 28°C. Por meio do diagrama de Pareto e do gráfico superfície de resposta, pode-se avaliar de forma gráfica a influência das variáveis (pH e temperatura) na resposta (% Rem).

Com os resultados apresentados na Tabela 3, utilizando o software *Statistica 6.0.*, obteve-se os valores dos efeitos de cada fator (ou variável) sobre o percentual de remoção de óleo (%Rem). Efetuou-se então a análise estatística da influência dos fatores em função da resposta. Sendo necessário determinar quais realmente apresentaram influência estatisticamente significativa, para um nível de significância (ou confiança) de 95%.

Os valores calculados de todos os fatores, sua interação e erro padrão para o %Rem estão apresentados na Tabela 4, sendo os termos lineares representados pela letra L e os termos quadráticos pela Q.

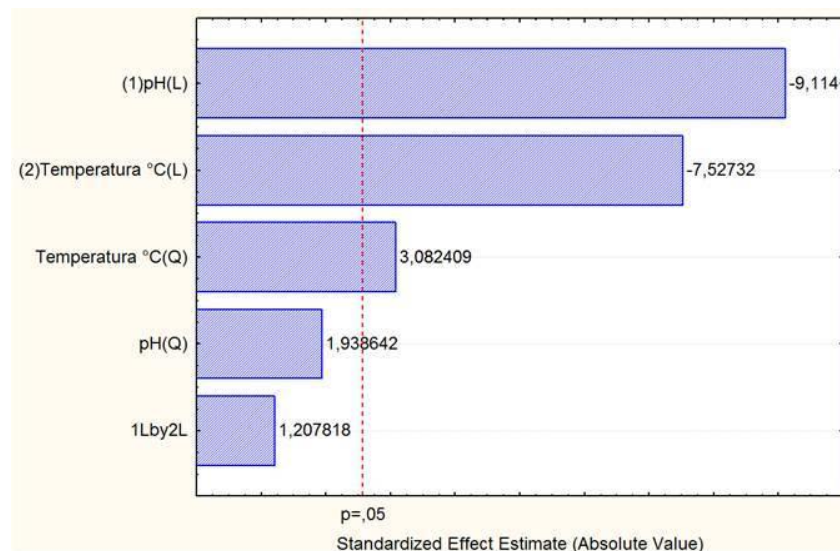
Tabela 4. Efeitos para os fatores e os erros padrão associados ao %Rem.

Fatores	Efeitos	Erro padrão	t(5)	p
Média	90,367	0,406	222,464	0,00000
pH (L)	-4,414	0,484	-9,114	0,00026
pH (Q)	1,050	0,541	1,938	0,11026
Temperatura (L)	-3,782	0,502	-7,527	0,00065
Temperatura (Q)	1,183	0,595	3,082	0,02739
pH x Temperatura	0,852	0,706	1,207	0,28112

Verifica-se que os efeitos calculados são estatisticamente significativos através do valor de p correspondente. O valor de p é o menor nível de significância que pode levar a rejeição dos dados obtidos, ou seja, é o menor valor para que os dados sejam significativos em um determinado nível de significância (CALADO, 2003). Para um nível de significância de 95%, o valor de p deve ser menor que 0,05 ($p < 0,05$) para que os dados sejam estatisticamente significativos.

Analisando os valores de p apresentados na Tabela 4, verifica-se que não são significativos o termo quadrático do pH e da interação entre pH e temperatura, isso pode ser melhor observado por meio do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 9.

Figura 9. Diagrama de Pareto para o %Rem.



Fonte: Própria, 2017.

Segundo Fontes (2012), a intensidade de cada efeito é indicada pelas barras horizontais e a linha vertical corresponde a $p = 0,05$ o que indica qual a intensidade do efeito para ser estatisticamente significativo. As variáveis que apresentaram efeitos positivos indicam que o aumento de seus níveis proporcionará a elevação do percentual de remoção, e os valores negativos de forma inversa.

Observa-se que os efeitos do pH (L), temperatura (L) e temperatura (Q), foram estatisticamente significativos a 95% de confiança, pois os valores de p foram menores que 0,05.

A diminuição do pH favorece o processo de adsorção, pois, seu termo é linear e negativo. Analogamente, a diminuição da temperatura também favorece o processo de adsorção, devido a seu termo linear, no entanto, reduções elevadas de temperatura conduzem ao efeito contrário, uma vez que seu termo quadrático é positivo. Como se pode observar no diagrama de Pareto, a interação entre as duas variáveis não teve efeito significativo e o pH mostrou-se a variável mais influente no processo.

A precisão do modelo pode ser determinada pelo coeficiente de determinação (R^2) obtido no modelo gerado pelo software *Statistica 6.0.*, quanto mais perto de 1 estiver seu valor melhor terá sido o ajuste do modelo as respostas observadas. Obteve-se $R^2 = 0,969$, o

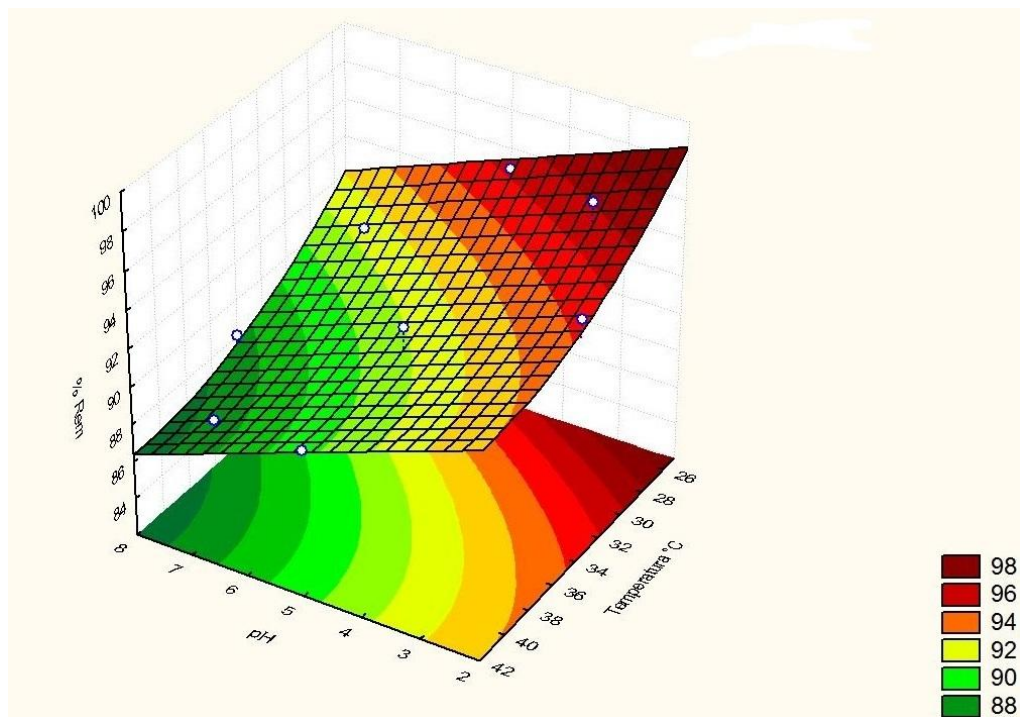
que significa que modelo explica 96,9% da variação total da resposta, pode-se dizer que a regressão é significativa e pode ser utilizada para fins preditivos.

Com esses resultados é possível construir a superfície de resposta (Figura 10) e elaborar o modelo estatístico quadrático que relacionam o percentual de remoção de óleo (%Rem) com o pH e a temperatura. Os valores dos coeficientes de regressão obtidos através do software, que descrevem de forma significativa o processo, foram substituídos conforme a equação geral do modelo (Equação 13) descrita anteriormente. Obteve-se então a Equação 16, que representa o modelo quadrático do processo e demonstra como as variáveis afetam o percentual de remoção.

$$\% \text{ Rem} = 90,37 - 2,21 \text{ pH} - 1,89 T + 0,92 T^2 \quad (16)$$

A superfície de resposta (Figura 10), que permite a definição das condições mais adequadas que maximizam a resposta, foi utilizado para definir as faixas ótimas operacionais para o processo de remoção do óleo.

Figura 10. Superfície de resposta do %Rem em função do pH e da temperatura.



Fonte: Própria, 2017.

De acordo com os resultados apresentados na superfície de resposta, percebe-se que os valores do percentual de remoção foram maiores nas condições de pH entre 2 e 4 e temperatura entre 26 e 30°C. Este resultado é bastante significativo, pois define a variação de pH e temperatura que mantém o processo na condição otimizada, não somente um valor pontual para cada variável, podendo ser útil no controle do processo

Para o estudo do processo de adsorção de maneira mais eficiente, com os melhores parâmetros, utilizou-se as condições pH 3 e temperatura 28°C, que se encontram dentro da faixa de operação otimizada observada no gráfico superfície de resposta, para os ensaios posteriores, isoterma e cinética de adsorção.

4.3. Isotermas de adsorção

Os resultados da adsorção de óleo de águas produzidas utilizando a argila organofílica como adsorvente são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos para o %Rem e capacidade de remoção de óleo.

Concentração final (mg/L)	%Rem	Capacidade de remoção (q_e) (mg/g)
6,04	69,81	0,698
8,05	73,16	1,097
10,06	74,84	1,497
12,08	79,87	2,396
13,08	83,65	3,346
14,09	85,91	4,296
16,10	86,35	5,095

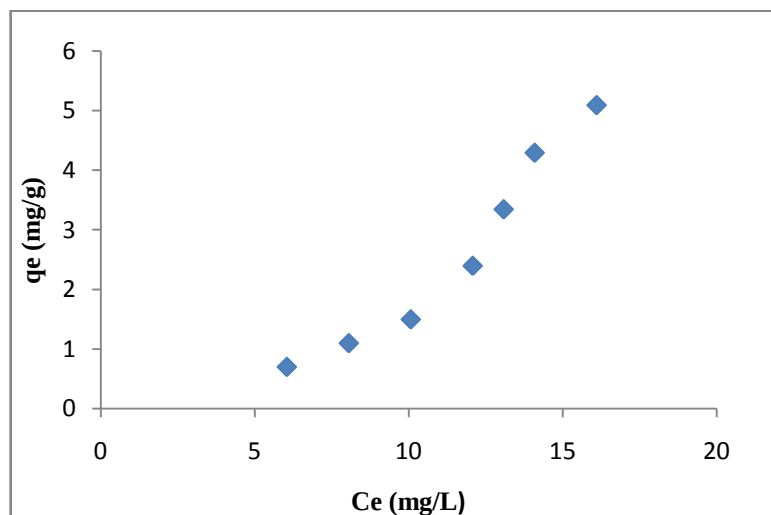
Pode-se observar que a capacidade de remoção aumenta com o aumento da concentração de óleo na solução, conforme o esperado, pois a capacidade de remoção representa a quantidade de óleo removida por grama de argila, logo haverá mais óleo nas soluções de maior concentração.

Através dos valores obtidos nos ensaios verifica-se que a argila organofílica apresentou uma boa eficiência na remoção de óleo na água produzida. Foram obtidos

percentuais de remoção entre 70 e 86%, podendo ser considerados bons percentuais de remoção, pois os valores das concentrações finais (concentrações de óleo ainda presentes na água após o processo de adsorção) obtidos encontram-se abaixo de 16,10 mg/L, ou seja, abaixo do máximo exigido pela legislação do CONAMA para água produzida descartada, que é 20mg/L. Esses resultados evidenciam que a argila organofílica pode ser um adsorvente eficiente na remoção de óleo de águas produzidas.

Com os valores obtidos nos ensaios, mostrados na Tabela 5, plotou-se o gráfico da isoterma de adsorção. A Figura 11 apresenta a isoterma de adsorção da remoção de óleo em sistema de banho finito utilizando a argila organofílica como adsorvente.

Figura 11. Isotherma de adsorção da remoção de óleo de águas produzidas.



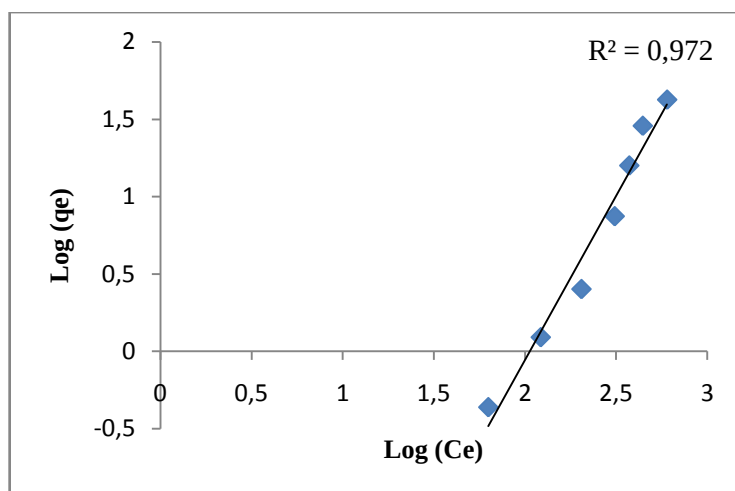
Fonte: Própria, 2017.

Verifica-se, através da observação do gráfico da Figura 11, que a isoterma apresenta um comportamento semelhante a isothermas do tipo S subgrupo 2, de acordo com a classificação dada por Oscik (1982) apud Bueno (2007). Não foi possível uma observação do comportamento completo da isoterma devido ao limite máximo de concentração de óleo na água produzida adquirida que foi utilizada nos ensaios de adsorção, pois se trata de um efluente real com uma concentração máxima de óleo definida em 118mg/L.

A isoterma foi linearizada tanto para o modelo de Freundlich, dado pela Equação 2, quanto para o modelo de Langmuir, dado pela Equação 4, para verificar qual dos dois modelos em estudo melhor representa o processo de remoção de óleo pela argila organofílica

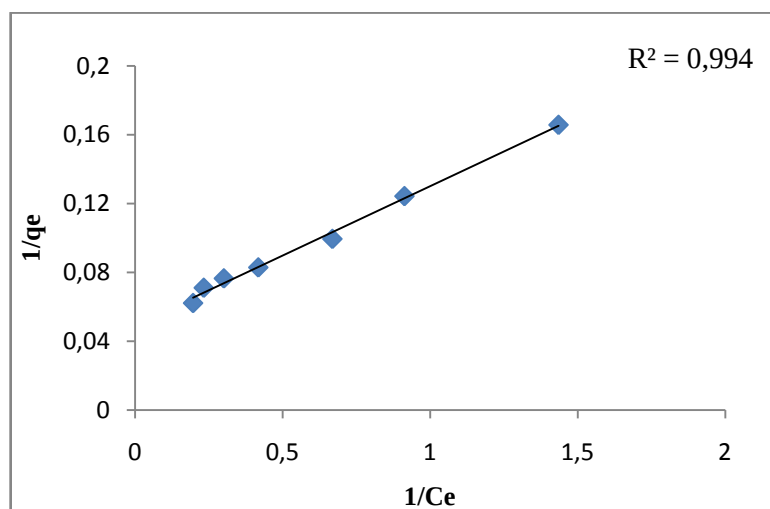
estudada. Os resultados são apresentados nas Figuras 12 e 13, que representam a linearização da isoterma pelo modelo de Freundlich e Langmuir, respectivamente.

Figura 12. Gráfico da linearização da isoterma de adsorção pelo modelo de Freundlich.



Fonte: Própria, 2017.

Figura 13. Gráfico da linearização da isoterma de adsorção pelo modelo de Langmuir.



Fonte: Própria, 2017.

Os parâmetros obtidos para os modelos de isothermas de adsorção, a partir dos coeficientes angulares e lineares de suas respectivas isothermas, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
20,242	0,613	0,994	0,154	2,120	0,972

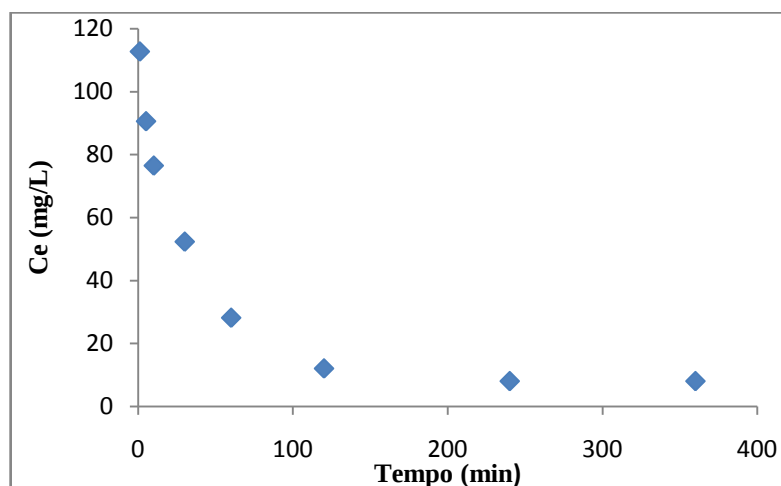
Observa-se que para o processo de remoção de óleo em banho finito pela argila organofílica os dados de adsorção se ajustam mais adequadamente ao modelo de Langmuir linearizado, como pode ser visto comparando-se os valores do coeficiente de regressão linear (R^2), que para o modelo de Langmuir é 0,994, significando que os dados experimentais possuem um melhor ajuste a este modelo. O modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre em monocamada, sem interação entre as moléculas adsorvidas e que o adsorvente possui uma superfície de sítios homogêneos.

Através do valor obtido do parâmetro de equilíbrio (R_L) para a isoterma de Langmuir, calculado através da Equação 7, verificou-se que o processo de adsorção é favorável, sendo obtido R_L igual a 0,014, que encontra-se dentro do intervalo $0 < R_L < 1$.

4.4. Cinética de adsorção

A cinética de remoção de óleo de águas produzidas utilizando a argila organofílica como adsorvente é apresentada na Figura 14.

Figura 14. Cinética de adsorção do óleo pela argila organofílica.

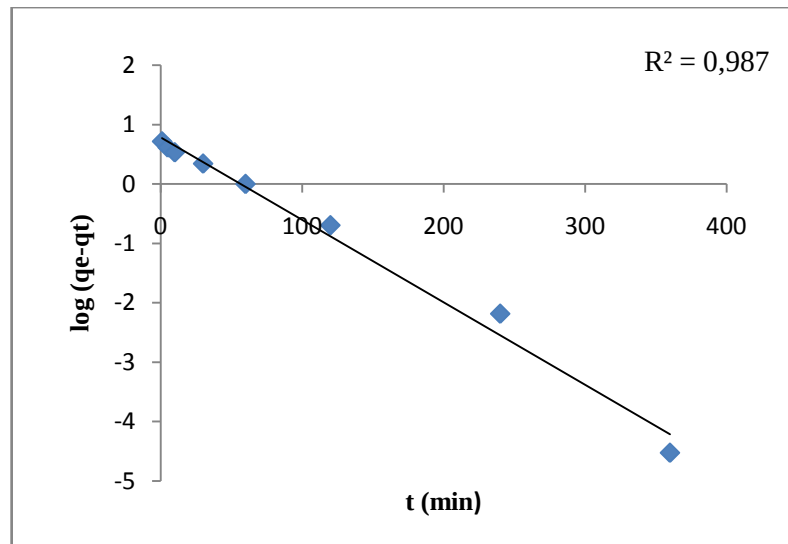


Fonte: Própria, 2017.

Através da análise do gráfico da Figura 14, pode-se observar no processo de remoção de óleo utilizando como adsorvente a argila organofílica que até o tempo de 120 min boa parte da remoção de óleo já ocorreu, e que o sistema começa a entrar em equilíbrio após cerca de 200 minutos, atingindo o equilíbrio em, aproximadamente, 240 minutos de ensaio.

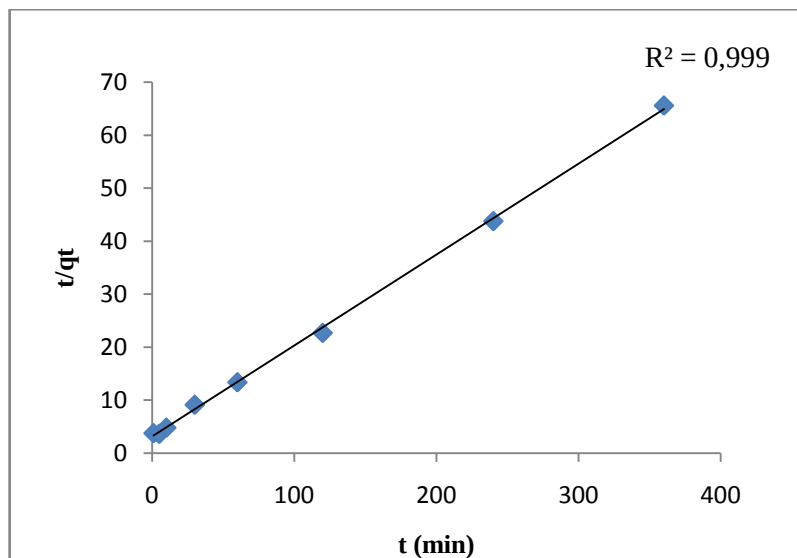
A cinética de adsorção foi avaliada segundo os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com o objetivo de determinar o comportamento cinético do processo. As Figuras 15 e 16 apresentam os resultados obtidos para o ajuste linear do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Figura 15. Cinética de adsorção de óleo em argila organofílica obtida para o modelo de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Própria, 2017

Figura 16. Cinética de adsorção de óleo em argila organofílica obtida para o modelo de pseudo-segunda ordem.



Fonte: Própria, 2017.

Os parâmetros cinéticos obtidos através das curvas linearizadas para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
$q_{e(\text{exp})}$	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
5,488	2,1946	$-2,99 \times 10^{-2}$	0,987	5,848	$9,34 \times 10^{-3}$	0,999

Observa-se, através dos parâmetros cinéticos obtidos para o processo estudado, que houve um melhor ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem, conforme se pode verificar pelo valor obtido para o coeficiente de regressão (R^2), que para o modelo de pseudo-segunda ordem é 0,999 e pela quantidade de soluto adsorvido (q_e), que se mostrou próximo ao obtido experimentalmente ($q_{e(\text{exp})}$). Segundo Ho e Mckay (1999) um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a quimissorção é a etapa determinante da velocidade no processo de adsorção estudado.

5. CONCLUSÃO

A partir das caracterizações realizadas na argila natural e na organofílica foi possível comprovar que o método de organofilização utilizado é eficiente na obtenção da argila organofílica. Através do DRX foi possível confirmar que a amostra de argila natural utilizada trata-se de uma argila esmectítica e a obtenção da argila organofílica, isso foi observado através do aumento do espaçamento basal de 1,78nm na argila natural, para 1,90nm na argila modificada com o sal quaternário de amônio. Através dos espectros de infravermelho pode-se observar o surgimento de picos acentuados nas bandas correspondentes a intercalação do sal quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila, bandas de absorção referentes aos grupos CH_2 e CH_3 , referentes à inserção do sal na estrutura da argila. Pela Análise Termogravimétrica foi possível verificar a redução do caráter hidrofílico da argila organofílica. Esses resultados mostram que os sais foram incorporados à estrutura da argila, evidenciando assim o processo de organofilização.

Através dos resultados obtidos no planejamento experimental foi possível observar as condições que otimizam o processo de adsorção estudado. Com a utilização do software *Statistica 6.0*, pode-se observar a significância dos resultados obtidos e estimar o modelo que descreve o processo, fornecendo a relação entre as variáveis (pH e temperatura) e a resposta (%Rem).

Nos estudos de equilíbrio o adsorvente mostrou ter bom potencial para remoção de óleo, obtendo concentrações finais abaixo do máximo exigido pela legislação do CONAMA, que é 20mg/L para água produzida descartada.

Os dados obtidos em sistema de banho finito para o processo de remoção se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. O estudo cinético mostrou que o processo de remoção atinge o equilíbrio em aproximadamente de 240 minutos e que os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o processo de adsorção utilizando a argila organofílica como adsorvente mostrou-se um método eficiente de remoção de óleo de águas produzidas, podendo oferecer a indústria do petróleo uma nova opção de tratamento de efluentes antes do seu descarte.

6. REFERÊNCIAS

- ALTHER, G.; Using organoclays to enhance carbon filtration, *Waste Management*, p. 507-513, 2002.
- AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 2186-2195, 2012.
- ATKINS, P. W. *Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 1999. p. 159.
- BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. Efeitos de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. *Campina Grande, PB*, 2006.
- 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.
- BRASILEIRO, I. M. N.; VILAR, E. O.; CAVALCANTE, E. B.; TONHOLO, J., Eletro oxidação do fenol presente em águas de produção de campos de petróleo. 3º congresso brasileiro de P & D em petróleo e gás, Salvador, BA, 2005.
- BUENO, B. Y. M. Remoção de Pb, Cr e Cu por processo combinado biossorção/bioflotação utilizando a cepa *Rhodococcus opacus*. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
- CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese, caracterização estrutural e aplicação de argila organofílica na remoção de óleo lubrificante e óleo diesel no processo de adsorção em sistema de banho finito. In X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, SP, 2014.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral. Brasília, DF, 2015.

FERNANDES JR, W. E. Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2002.

FONTES, M. M. Otimização da síntese de biodiesel a partir do óleo das sementes de algodoeiro. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, PB, 2012.

FONTES, V. dos A. Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: Processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2010.

FOUST, A.; CLUMP, C. W.; WENDEL, L. A. et al. Princípios das Operações Unitárias, 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1982.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. Beneficiamento de diatomita da Bahia. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Série Rochas e Minerais Industriais, n. 7, p.50, Rio de Janeiro, RJ, 2002.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem., v. 34, p. 451–465, 1999.

KOZAK, M.; DOMKA, L., Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 65, p. 441-445, 2004.

LAGERGREN, S.; SVENSKA, B.K. On the theory of so-called adsorption of materials. R. Swed. Acad. Sci. Doc, v. 24, p. 1-13, 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. I. Solids. J. Am. Chem. Soc., v. 38, p. 2221-2295, 1916.

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 de P & D em Petróleo e Gás, Campinas, SP, 2007.

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H. J.; MOOG, H. C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinarysalt solution systems, *Applied Clay Science*, v. 20, p. 255-271, 2002.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007.

MOURA, K. R. M. Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico do Sebo Bovino Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a Avaliação da Estabilidade Térmica. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2008.

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, n. 2, p. 097-107, 2011.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, UFC, CE, 2014.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3ª Ed., Editora UNICAMP, Campinas, SP. 2007.

NGUYEN, V. N.; NGUYEN, T. D.; DAO, T. P.; TRAN, H. T.; NGUYEN, D. B.; AHN, D. H. Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution, *J. Ind. Eng. Chem.* v. 19, p. 640–644, 2013.

NUNES, S. K. S., Remoção conjugada de metais e óleo de água produzida. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal, RN, 2009.

OGP, The International Association of Oil & Gas Producers. Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment. Report 364, 36p, 2005.

OSCIK, J. Adsorption. New York: Halsted Press, p. 206, 1982.

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

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F. Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 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.

REED, M.; JOHANSEN, O.; BRANDVIK, P. J.; DALING, P.; LEWIS, A.; FIOCCO, R.; MACKAY, D.; PRENTKI, R. Oil Spill Modeling Towards the Close 20 Century: Overview of the State of the Art; Spill Science & Technology Bulletin, Vol. 5, N. 1, 1999.

RISSO, F. V. A.; RISSO, V. F.; SCHIOZER, D. J., Aplicação de planejamento estatístico e meta modelos na análise de risco de campos de petróleo. Rio Oil e Gas Expo and Conference. Rio de Janeiro, 2006.

RODRIGUES, S. C. G. Preparação e caracterização de argilas organofílicas em escala de laboratório, visando seu uso em sistema de separação emulsão óleo/água. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2009.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL J., SING, K., Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, U.K. 1999.

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

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná. Química Nova, v. 32, n. 8, São Paulo, SP, 2009.

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

SILVA, E. L. Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, PB, 2014.

SILVA, R. P. Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2010.

SOUZA, P S.. Ciência e Tecnologia de Argilas, v. 3, Editora Edgard Blücher Ltda., 2ª edição, São Paulo, SP, 1992.

VALENZUELA, D., F. R.; SOUZA S., P.; SOUZA, S., H., A Importância das argilas industriais brasileiras, Química Industrial, 42, 33-37, 1992.

VIEIRA, J. C. L.; PINTO, C. A.; VALENZUELA DÍAZ, F. R.; BÜCHLER, P. M. Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, SP, p. 1685-1695, 2002.

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

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 of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 27-35, 2004.

ZANINI, A. E. Purificação e organofilização de argilas betonitas para uso em nanocompósitos poliméricos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2008.