

REMOÇÃO DE ÓLEO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA UTILIZANDO A ARGILA ATAPULGITA ORGANOFILIZADA COMO ADSORVENTE SEGUINDO UM PLANEJAMENTO FATORIAL 2²

Thianne Silva Batista¹; Valdete Campos Silva¹; Ítalo Barros Meira Ramos¹; Bianca Viana de Sousa¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - thianne.silva@gmail.com

RESUMO

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite verificar se as variáveis a serem estudadas possuem influência sobre a resposta final do processo. O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho da argila atapulgita organofilizada como adsorvente no tratamento de emulsões sintéticas óleo/água seguindo um planejamento fatorial 2², analisando, portanto, a influência da concentração e do tempo de agitação. Como também, identificar as mudanças ocorridas na atapulgita no seu estado natural e após o processo de organofilização por meio das técnicas de caracterização de difratometria de raios X, espectrofotometria na região do infravermelho e micrografia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a variação da concentração inicial de óleo foi o fator que apresentou maior significância a variável resposta, pois, o aumento de 56,8 para 107 mg.L⁻¹ de óleo favoreceu o percentual de remoção de 32,75 para 67,56%, no tempo de 1 h.

Palavras-chave: planejamento fatorial, atapulgita, organofilização, remoção de óleo.

1. INTRODUÇÃO

A busca por padrões de concentração adequados para os poluentes presentes nos efluentes a serem descartados, vem obrigando as indústrias a realizarem um tratamento de seus resíduos líquidos. A Resolução 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), tem estabelecido critérios em relação ao teor de óleo, exigindo como nível máximo uma concentração de descarte de 20 mg.L⁻¹ para óleos minerais e 50 mg.L⁻¹ para óleos vegetais [CONAMA, 2011].

Portanto, diferentes métodos foram desenvolvidos com a finalidade de remover óleo e outros poluentes orgânicos de resíduos

industriais. Porém, com o intuito de minimizar os custos do processo, pesquisas focaram no uso de materiais adsorventes alternativos, podem-se destacar os minerais argilosos, pois são acessíveis e de baixo custo, o que os tornam uma alternativa rentável em relação ao tratamento convencional de efluente [ALVES, 2013].

Os minerais argilosos, em dispersões aquosas, podem ser modificados pela adição de sais quaternários de amônio, com isso, ocorrerá uma substituição dos cátions inorgânicos trocáveis por cátions orgânicos, e assim, o potencial de adsorver água pode ser alterado para uma capacidade de atrair

compostos orgânicos. Devido a esta afinidade as argilas são denominadas de organofílicas.

Assim, observa-se que a aplicação de um processo de adsorção para o tratamento de efluentes contaminados por óleo utilizando a argila atapulgita organofílica pode ser amplamente adotada e analisada como tecnologia, devido à abundância do material na natureza e sua viabilidade econômica.

Com esse propósito, a aplicação do planejamento fatorial como ferramenta estatística é importante, pois torna possível a realização de uma quantidade reduzida de experimentos, o que economiza tempo e recursos financeiros [PELOI *et al.*, 2015]. Além de determinar se as variáveis escolhidas a serem estudadas no processo de adsorção têm ou não influência sobre a resposta final do sistema. Sendo assim, o principal objetivo da utilização do planejamento foi extrair do sistema o máximo de informações úteis, minimizando o número de experimentos.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

O material adsorvente utilizado foi à argila atapulgita, na sua forma natural, fornecida pela UBM - União Brasileira de Mineração S.A. Matriz localizada no Distrito Industrial, Campina Grande/ PB.

O adsorvato foi o óleo lubrificante mineral para motores, 20W50 MotorOil,

Produzido por: TOTAL Lubrificantes do Brasil Ltda.

2.2. Preparação da Argila

A argila foi modificada para monocatiônica, com base no estudo realizado por Pereira [2008]. Para isso, manteve-se uma dispersão a 4 % da argila *in natura* em água deionizada sob agitação por 20 minutos e acrescentou-se uma solução de carbonato de sódio a 20 %, na proporção de 100 meq/100g da argila, em aquecimento até ebulição. Em seguida, a argila foi organofilizada seguindo a metodologia de Valenzuela [1994], na qual a argila foi mantida em um sistema aquoso em agitação por 25 minutos sob aquecimento a uma temperatura de 80°C. O sal quaternário brometo cetiltrimetilamônio foi inserido na proporção de 30 meq/100g da argila. Após o processo de organofilização, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. A amostra foi lavada para retirada do excesso do sal e seca por 24 horas.

2.2. Realização dos Ensaios de Banho Finito

Para preparação das emulsões óleo/água o óleo foi adicionado à água e as amostras foram agitadas a 17000 rpm por 20 minutos.

Na realização do banho finito, pesou-se 0,5 g da atapulgita e colocou-a em contato com 50 mL das emulsões de cada ensaio. O

sistema (emulsão e atapulgita) foi mantido sob agitação mecânica em uma mesa agitadora durante os tempos de 1, 2 e 3 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

2.3 Planejamento Fatorial 2²

Os ensaios foram realizados seguindo um planejamento experimental fatorial 2² com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt). Foi aplicado o teste p para comparar as médias. Se o valor de $p > 0,05$ não haverá efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciarão na variável resposta. A Tabela 1 apresenta a matriz e os níveis reais e codificados das variáveis utilizadas no planejamento fatorial 2².

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

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

No planejamento fatorial 2² com adição de 3 pontos centrais, o modelo que pode ser adotado é o apresentado na Equação 1 admitindo-se que as superfícies de resposta

sejam uma função quadrática dos fatores:

$$Y = \beta_0 + \beta_1.A + \beta_2.B + \beta_3.AB + PtCt^2 \quad [1]$$

Em que β_0 , β_1 , β_2 e β_3 são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que A e B representam os fatores adotados, concentração e tempo, respectivamente, e $PtCt^2$ a curvatura. Logo:

Y : Variável resposta

β_0 : Média geral modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente à concentração de reação;

β_2 : Coeficiente do modelo referente ao tempo de reação;

β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação entre a concentração e o tempo de reação;

2.3 Análises de Concentração do Óleo

A análise da concentração de óleo foi realizada por Espectrofotometria de Infravermelho com o equipamento HORIBA OCMA-350. A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das Equações 2 e 3, respectivamente:

$$\%Rem = \left[\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right] \cdot 100$$

[2]

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

Em que: C_0 = Concentração inicial (mg.L^{-1});
 C_{eq} = Concentração final (mg.L^{-1}); V =
Volume de solução (mL); m = Massa de
adsorvente (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da argila

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas para a argila atapulgita *in natura* (ATPG-N) e organofílica (ATPG-O).

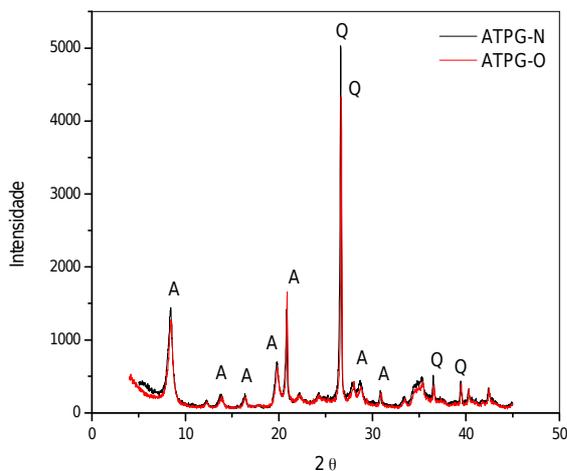


Figura 1: Difractometria de raios x da ATPG *in natura* e ATPG Organofílica.

Os difratogramas de raios-X da atapulgita indicam as principais reflexões referentes à atapulgita e quartzo, os quais foram identificados com o auxílio das fichas cristalográficas JCPDF 00-031-0783 e 01-

085-0794, nesta ordem. Verificou-se que a região referente à reflexão de maior intensidade da paligorsquita d(110) está localizada aproximadamente em $2\theta = 8,50^\circ$, no qual, a distância interlamelar $d = 10,52 \text{ \AA}$, esse resultado está de acordo com Santos [1989]. Foi possível avaliar, também, que a adição do sal quaternário na argila atapulgita não provocou um distanciamento entre os planos basais devido à acomodação do sal presente na superfície da estrutura cristalina da argila. Esse comportamento também encontrado por Wang *et al.* [2015] que ao organofilizar a atapulgita com o sal brometo de hexadeciltrimetilamônio, observou que o processo não modificou a estrutura cristalina da argila.

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentados os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho da ATPG *in natura* e ATPG Organofílica, respectivamente.

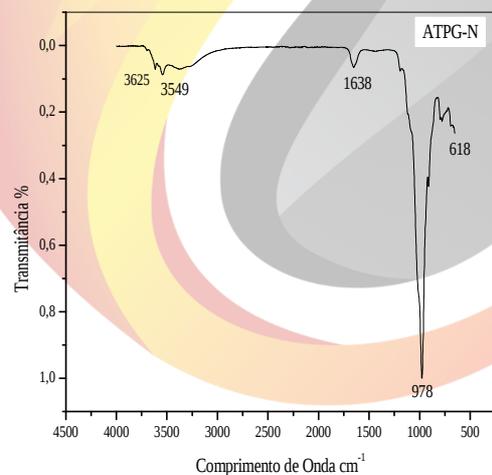


Figura 2: Espectrofotometria na região do



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

infravermelho da ATPG-N.

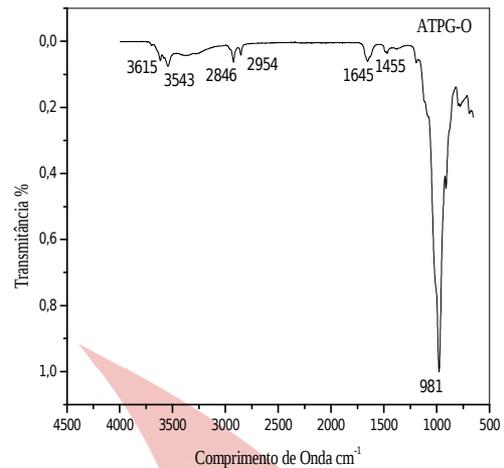


Figura 3: Espectrofotometria na região do infravermelho da ATPG-O.

Observou-se na atapulgita *in natura* a presença de bandas em 3648 cm^{-1} e 3643 cm^{-1} , que são características do estiramento vibracional de grupos OH referentes às hidroxilas da água presente na estrutura da argila. A água coordenada ao Mg é confirmada pela banda em 1638 cm^{-1} , e a banda 978 cm^{-1} é característica de estiramento vibracional Si-O [SHEN *et al.*, 2005; FROST; MENDELOVICI, 2006]. Na argila organofilizada, as bandas que aparecem entre 2954 e 2846 cm^{-1} são correspondentes do grupo CH_2 e em 1455 cm^{-1} são características dos grupos CH_3 e CH_2 indicando a presença do sal quaternário [LEITE *et al.*, 2008].

Nas Figuras 4 e 5 estão apresentadas às micrografias da argila ATPG *in natura* e ATPG Organofílica, respectivamente:

www.conepetro.com
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

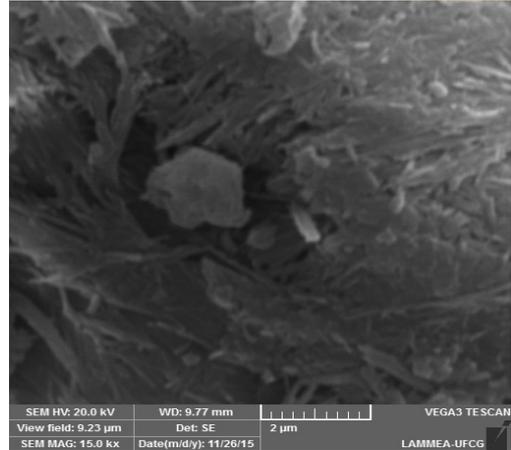
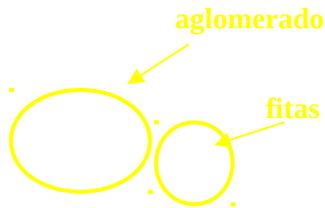


Figura 4: Micrografia da ATPG-N.

agulhas

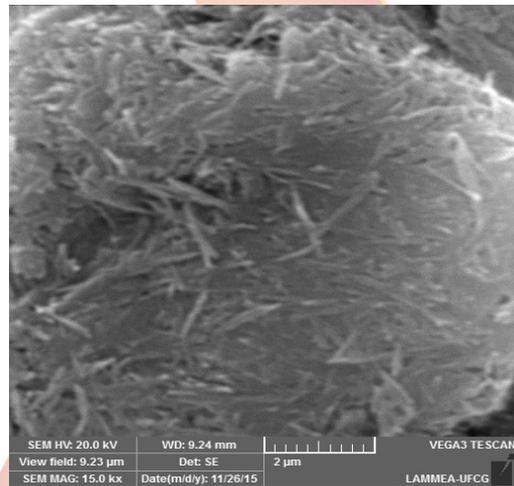


Figura 5: Micrografia da ATPG-O.

As Figuras 4 e 5 mostram que são formados aglomerados de fitas e agulhas por toda morfologia da argila [GAN *et al.*, 2009]. Fica evidente também a natureza fibrosa da amostra da atapulgita em concordância com a literatura [FERREIRA, 2013; XAVIER *et al.*, 2012; FROST *et al.*, 2010 e CHANG *et al.*, 2011].

Liu *et al.*, [2012], afirmam que a existência desses aglomerados reduz a

www.conepetro.com
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

capacidade adsorptiva da atapulgita por diminuir a exposição dos seus sítios ativos. Após o processo de organofilização observou-se uma leve dissociação dos agregados e, conseqüentemente, uma maior dispersão das fibras, que se apresentaram em predominância com comprimentos médios de aproximadamente 1,17 μm .

3.2 Planejamento fatorial e análise dos dados

Na Tabela 2, encontram-se os resultados para o percentual de remoção e para a capacidade de remoção da argila (q_e) atapulgita organofílica.

Tabela 2 - Percentual e capacidade de remoção de óleo da ATPG Organofílica

Ensaio	Tempo(h)	C_r^*	C_f^*	Remoção(%)	q^{**}	C_f^*
1	1	50	56,8	38,2	32,75	1,86
2	1	100	107	34,7	67,57	7,23
3	3	50	56,8	29,6	47,89	2,72
4	3	100	107	49,3	53,93	5,77
5	2	75	75,4	45,0	40,32	3,04
6	2	75	75,4	46,5	38,33	2,89
7	2	75	75,4	43,5	42,31	3,19

Legenda: *(mg.L^{-1}); **(mg.g^{-1}); C_r – Concentração inicial real; C_f – Concentração final.

Os resultados da Tabela 2 podem ser analisados de acordo com o tempo de agitação e a concentração inicial do óleo para os ensaios de remoção. No tempo de 1 hora, analisando a variação da concentração inicial para os ensaios observa-se que o aumento de 56,8 para 107 mg.L^{-1} de óleo, proporciona uma diferença significativa no percentual da remoção da ATPG Organofílica, onde é

encontrado o maior valor do percentual do ensaio 2, esses resultados também podem ser expressos por 7,23 mg.g^{-1} em que demonstra a maior adsorção do óleo por grama do adsorvente. É observada, também, a coerência dos dados quando submetidos a repetições nos ensaios 5, 6 e 7 destacando-se uma capacidade média de 3,04 mg.g^{-1} .

A Tabela 3 apresenta a saída do Minitab 16.0 para a ANOVA usada para determinar a significância entre os fatores ao nível de 5%.

Tabela 3: Análise de variância (ANOVA) para os percentuais de remoção de óleo modificados utilizando a ATPG Organofílica



Fonte de Variação	G. L.	S. Q.	Q.M.A	p-valor
Efeito Principal	2	417,98	208,988	0,019
Concentração	1	417,42	417,416	0,009
Tempo	1	0,559	0,559	0,743
Interação	1	207,154	207,154	0,019
C*T	1	207,154	207,154	0,019
Curvatura	1	178,784	178,784	0,021
Erro Residual	2	7,920	3,960	-
Puro Erro	2	7,920	3,960	-
Total	6	811,834	-	-

R² = 99,03 R = 0,9903 R² máx = 99,08%

Legenda: G.L = grau de liberdade; S.Q = soma quadrática; Q.M.A = quadrado médio ajustado

Observou-se que a ANOVA apresentou para o efeito principal (fatores A + B) o valor de p igual a 0,019, que é menor que 0,05. Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. Logo, rejeitam-se as hipóteses nulas (H₀) e os fatores concentração e a interação entre os fatores influenciaram na variável resposta (Remoção). Para o teste de curvatura, também, observa-se que o valor de p é menor que 0,05 (0,021), então há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o quadrático. Assim, pode-se obter o modelo quadrático para os ensaios de adsorção utilizando a ATPG-O que está expresso na Equação 1:

$$\hat{Y}(\%) = 50,53 + 10,22 * \text{concentração} - 7,20 * \text{concentração} * \text{tempo} - 10,21 Pt Ct^2.$$

Segundo a Tabela 13, o valor do coeficiente de correlação (R²) foi igual a 99,03% dessa forma 99,03% dos dados são explicados pelo modelo. E sendo, R = 0,9903 indica uma correlação muito forte entre as variáveis. A percentagem máxima explicável (R²max) foi de 99,08%. A diferença de 0,92% que não pode ser explicada pelo modelo, são erros atribuídos ao acaso e à aleatoriedade do experimento.

Na Figura 6, encontra-se a representação gráfica para a análise dos dados do processo de adsorção, os quais serviram para demonstrar a significância dos fatores.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

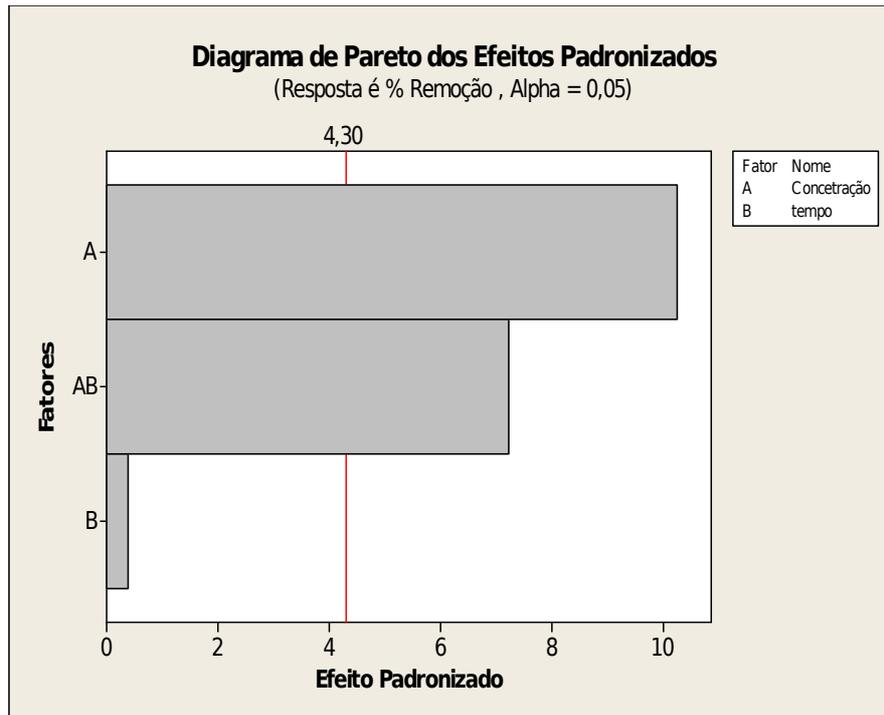


Figura 7: Gráfico de pareto para ensaios de remoção utilizando a ATPG Organofílica

O gráfico de pareto indica por meio de barras a ordem na qual os fatores são representados sobre o processo de adsorção. Analisando a Figura 7, observa-se que o fator concentração e a interação apresentaram maior influência sobre o processo.

4. CONCLUSÕES

Diante das caracterizações realizadas, foi possível identificar no argilomineral, por meio dos difratogramas, a presença dos picos característicos da atapulgita natural. No processo de organofilização não houve a expansão entre as camadas basais, visto que, a estrutura de fibras não favorece a esta

expansão. Estrutura esta comprovada com a análise de micrografia, na qual, observou-se o caráter fibroso e de agulhas típicos do mineral estudado. Na espectroscopia foi possível visualizar as bandas características das vibrações C-H correspondente ao sal quaternário de amônio resultante do processo de organofilização. A análise do experimento apresentou grande importância, pois serviu para fornecer com 95% de confiança quais fatores influenciaram para o processo. Assim, foi visto que a variação do tempo de agitação nos ensaios de remoção não influenciou na variável resposta.

5. AGRADECIMENTOS

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

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

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, F. C. *Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita*. 2013, 102p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Padrões de lançamento de efluentes*. RESOLUÇÃO Nº 430, 2011.

CHANG, Y.; LIU, H.; ZHA, F.; CHEN, H.; REN, X.; LEI, Z. *Adsorption of Pb(II) by N-methylimidazole modified palygorskite*. *Chemical Engineering Journal*. v.167, p. 183, 2011.

FERREIRA, U. V. S. *Palygorskitas pura e modificadas com amino silanos como sorventes para cátions metálicos e corantes aniônicos*. 2013, 133p. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de pós-graduação em química, João Pessoa - PB.

FROST, R.; MENDELOVICI, E. *Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study*. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 294, p. 47–52, 2006.

FROST, R. L.; XI, Y.; HE, H. *Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption*. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 341, p. 153, 2010

GAN, F.Q.; ZHOU, J.M.; WANG, H.Y.; DU, C.W.; CHEN, X.Q. *Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite*. *Water Research*, v. 43, n. 11, p. 2907-2915, Jun. 2009.

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

LIU, Y.; WANG, W.; WANG, A. *Effect of dry grinding on the microstructure of palygorskite and adsorption efficiency for methylene blue*. *Powder Technology*. v. 225, p. 124, 2012.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

PELOI, K. E.; BOVO, F.; MESSIAS-REASON, I. J.; PEREZ, E. *Utilização de planejamento fatorial para a determinação da capacidade antioxidante e doseamento de flavonoides totais em Verbena minutiflora Briq. ex Moldenke (gervai)*. Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, Campinas, v.18, p.1-8, 2015.

PEREIRA, K. R. de O. *Estudo, em escada de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas*. 2008, 139p. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo – SP.

SANTOS, S. P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, v. 1, 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.; YANG, Y. *Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgite nanocomposites and studies on their percolated structure*. Polymer, v. 46, p. 5758-5766, 2005.

VALENZUELA, D. F. R. *Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*. 1994, 256p. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da

Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo-SP.

WANG H. L., ZHU Z. L., & YU. N. J. *Adsorption of the odorant geosmin from the drinking water by organo-attapulgite*. Environment, Energy and Applied Technology - Sung & Kao (Eds). Taylor & Francis Group, London, 2015.

XAVIER, K. C. M.; SILVA FILHO, E C.; SANTOS, M. S. F.; SANTOS, M. R. M. C.; LUZ, A. B. *Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI*. Holos, v. 5, p. 60 – 70, 2012.

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br