

ESTUDO DO TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS A PARTIR DE UM ARGILOMINERAL E REAPROVEITAMENTO ATRAVÉS DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

**Paulo Henrique Almeida DA HORA (1); Umberto Gomes da SILVA JÚNIOR (2); Cybelle da
Silva COSTA(3)**

(1) Coordenação de Licenciatura em Química – CEFET-PB, Av. Primeiro de Maio, 720, Jaguaribe, João Pessoa – PB,
e-mail: paulohqui@yahoo.com.br

(2) Coordenação de Licenciatura em Química – CEFET-PB, e-mail: umbertojunior@yahoo.com.br

(3) Coordenação de Licenciatura em Química – CEFET-PB, e-mail: cybellecosta@hotmail.com

RESUMO

Atualmente são descartadas toneladas de poluentes que atingem as diversas superfícies do meio aquático. Entre estes poluentes estão: os compostos orgânicos, minerais, derivados de petróleo, etc. A falta de leis rigorosas, fiscalizações, penalizações e, principalmente, educação tem contribuído para agravar esse problema e não se pode esperar que os efeitos nocivos da poluição atinjam níveis alarmantes para então se procurarem os meios mais adequados para combatê-los. Neste trabalho foram realizadas modificações físico-químicas em um argilomineral a fim de realizar o processo de adsorção de petróleo, contaminante de superfícies aquáticas, seguido de dessorção, que possibilitará a reutilização tanto do argilomineral, como do óleo e da água. O procedimento experimental utilizado tratou-se de uma simulação de um derramamento de petróleo em superfície de água salgada e doce, onde o argilomineral foi colocado em contato com a água contaminada em intervalos de tempo determinados e em seguida removido da água, já tratada, para realização da dessorção do petróleo adsorvido, proporcionado assim condições para que o óleo que contaminara as águas seja reutilizado.

Palavras-chave: Tratamento de águas, adsorção, dessorção, reuso

1. INTRODUÇÃO

A vermiculita, $(\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal. A expressão vermiculita é utilizada também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos.

A vermiculita tem a sua estrutura composta por superfícies lamelares de silicatos, intercaladas com camadas de água. Quando submetida a aquecimento entre 650 e 1.000°C apresenta uma propriedade de expansão, devido à rápida transformação da água em vapor; a pressão exercida pelo vapor promove o afastamento das lamelas e uma deformação axial do mineral. Este fenómeno, chamado de esfoliação, ocasiona um aumento no volume inicial do mineral bruto, que varia entre 15 e 25 vezes (Ferraz, 1971).

Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente.

A utilização da vermiculita como material adsorvente tem-se mostrado promissora, devido às propriedades de troca iônica que possui semelhante às zeólitas e algumas argilas, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos poluentes derramados em superfícies de águas doce ou salgada. Entretanto, tentativas de se utilizar a vermiculita, puramente expandida, no tratamento de águas contaminadas com óleos ou no combate a vazamentos de petróleo e seus derivados demonstraram que, apesar das suas altas porosidade e superfície específica, a vermiculita expandida possui baixa capacidade de adsorção de compostos orgânicos, havendo a necessidade da sua hidrofobização (Martins, 1992).

O processo de hidrofobização se dá durante o processo de resfriamento que acontece imediatamente após a operação de expansão. Neste estágio, a superfície do material expandido se encontra completamente limpa, facilitando a capacidade de adesão do reagente orgânico à superfície. Dessa forma, o mineral transformado é capaz de atrair compostos orgânicos, podendo ser usado no tratamento de águas poluídas por rejeitos industriais, óleos (hidrocarbonetos). A técnica pode também ajudar a remediar desastres ambientais como os recentes derramamentos de óleo. No Brasil há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí. Os minérios brasileiros não contêm asbestos, o que confere aos concentrados de vermiculita maior valor agregado, além de favorecer o melhor aproveitamento econômico do bem mineral. Uma aplicação atrativa para a vermiculita é como material adsorvente/absorvente, devido às propriedades de troca iônica que possui semelhante a algumas argilas e zeólitas, podendo ser utilizada em processos de remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos (França e Luz, 2002; Oliveira e Ugarte, 2004).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é realizar o processo de adsorção de petróleo contaminante das superfícies aquáticas contribuindo para uma melhor qualidade da água de rios, mares, lagos e outros mananciais, bem como, efetuar o processo de dessorção do petróleo contaminante, pois se trata de uma fonte de energia bastante cara e que está cada vez mais escassa.

3. METODOLOGIA

3.1. Análise Química do Material Adsorvente

As Amostras de vermiculita trabalhadas neste estudo foram doadas pela UBM- União Brasileira de Mineração, localizada em Santa Luzia-PB. A Tabela 1 mostra a composição química da vermiculita do Estado da Paraíba, determinando os teores de óxidos presentes no argilomineral.

Tabela 1 – Composição química (porcentagem de óxidos) da Vermiculita Estado da Paraíba de acordo com Silva Jr. (2002)

ÓXIDOS	%
SiO ₂	39,52
Al ₂ O ₃	13,50
Fe ₂ O ₃	7,81
MgO	18,90
Na ₂ O	3,87
CaO	0,25
K ₂ O	1,70
TiO ₂	0,32
Perda ao Fogo	16,53
Total	102,08

3.2. Cominuição Mecânica e Classificação Granulométrica

Inicialmente, a vermiculita bruta, através de um processo de cominuição mecânica, foi moída, utilizando-se um Moinho Alternativo produzido por alunos do curso de Licenciatura em Química do CEFET-PB, na disciplina “Materiais Alternativos I”. Em seguida, por meio do método da granulometria, baseado na lei de Stokes (Vogel, 2002), as partículas foram classificadas por peneiras Tyler em escala mesh. As amostras de vermiculita utilizadas nesse estudo foram classificadas em mesh 100, mesh 200 e mesh 325. Esta classificação possibilitou o aumento da área de superficial e a separação de partículas de acordo com suas dimensões.

3.3. Ensaios de Expansão da Vermiculita Bruta

Os ensaios de expansão da vermiculita bruta foram realizados em forno de mufla. Estes ensaios tiveram o objetivo de estudar as faixas de temperatura necessárias a uma otimização do processo de expansão da vermiculita, baseado em França e Luz (2002). As amostras de vermiculita bruta foram submetidas a temperaturas de 800°C e 1000°C. A eficiência do processo de expansão foi medida a partir do grau de Expansão (GE), que dá uma relação entre o volume de vermiculita expandida e bruta.

$$GE = \frac{\text{Volume da Vermiculita Expandida}}{\text{Volume da Vermiculita Bruta}} \quad [\text{Eq.01}]$$

3.4. Ensaios de Hidrofobização da Vermiculita Expandida

Nesse estudo, os agentes hidrofobizantes utilizados foram a cera de carnaúba e a cera de abelha. Pesou-se 10,0g de Vermiculita expandida, em seguida, as amostras foram colocadas em um béquer e submetidas a aquecimento de 200°C. Após, pesou-se determinadas massas de agente hidrofobizante, referente a 10%, 15% e 20% em peso da vermiculita e agitou-se com o bastão de vidro para homogeneização.

3.5. Ensaios de Adsorção do Petróleo Contaminante

Os ensaios de Adsorção foram realizados a partir de uma simulação de derramamento de petróleo em superfícies de água doce e salgada, coletadas diretamente do meio, em sistema de emulsão (água-óleo), em seguida a vermiculita expandida hidrofobizada foi colocada em contato com a água oleosa em intervalos de

tempo de contato entre as fases de 30min, 24h e 48h. O contaminante utilizado foi o Petróleo Cru oriundo do estado de Sergipe.

3.6. Determinação de teor de óleo e graxa (TOG) em água por Gravimetria

O procedimento utilizado neste trabalho para avaliação da eficácia do processo de adsorção de óleo contaminante de superfícies aquáticas desenvolvido foi baseado em uma Análise Gravimétrica, estabelecendo-se uma relação entre a massa inicial de vermiculita expandida hidrofobizada adicionada e a massa do argilomineral após o processo de adsorção. Inicialmente, uma massa conhecida de vermiculita hidrofobizada foi colocada em contato com a água contaminada por petróleo, passado o tempo de contato, a vermiculita foi removida e seca a temperatura ambiente por 72h. Após passado o tempo de secagem as amostras de vermiculita expandida hidrofobizada foram novamente pesadas. A diferença entre a massa inicial e a massa obtida após os testes de adsorção trata-se da massa de petróleo contaminante removida da água.

3.7. Ensaios de Dessorção do Petróleo

Com o intuito de aproveitar-se o petróleo que contaminara e o argilomineral vermiculita em testes de adsorção subsequentes foi desenvolvido neste estudo um processo que fornecesse tal condição. A técnica utilizada neste trabalho na dessorção do petróleo na vermiculita hidrofobizada é rudimentar, semelhante ao método utilizado por donas de casa e lanchonetes para diminuição do óleo na batata-frita, após a fritura. A vermiculita hidrofobizada com óleo é espalhada por sobre a superfície de um papel de filtro. O método para avaliação deste processo é basicamente o mesmo utilizado para determinação de óleos e graxas (TOG) por Gravimetria. Conhecida a massa de vermiculita hidrofobizada com o óleo contaminante é empregada a técnica descrita e após o processo de dessorção o material é novamente pesado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise Química do Material

O resultado da análise química, baseado em Silva Jr., (2002), verifica-se que esse argilomineral pertence realmente aos silicatos e que é do tipo magnesiano e quanto menor a granulometria, torna-se menos o teor de óxidos, devido ao processo de peneiração, isto é, à medida que se tenta obter uma menor granulometria se retém mais material. A partir da análise química é possível prever a fórmula iônica aproximada para a célula unitária: $Mg_{2,2}(Al_{0,6}Fe_{0,2})Si_4O_{10}(OH)_2$.

4.2. Ensaio de Expansão da Vermiculita

Os ensaios de expansão da vermiculita foram realizados para temperaturas de 800°C e 1000°C. Os intervalos de tempo de expansão da vermiculita não foram determinados como em França e Luz (2002), devido à simplicidade de “recursos” da mufla utilizada, portanto o tempo de expansão dependeu da capacidade de aquecimento do forno. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos nos testes de expansão das amostras utilizadas.

Tabela 2 – Resultados dos testes de expansão das amostras granulométricas, utilizadas neste, em forno de mufla (m=10g)

Mesh	Volume* da Amostra Bruta	Volume (mL) da Amostra Expandida com Temperatura de Expansão 800°C (t=53min)	Volume (mL) da Amostra Expandida com Temperatura de Expansão 1000°C (t=1h18min)	GE (%) (0 A 800°C	GE (%) (0 A 1000°C)
#100	13,0	15,0	14,0	1,54	1,08
#200	16,0	19,0	17,0	1,19	1,06
#325	21,0	22,0	21,0	1,05	0

Como pode ser observado através da Tabela 2, o grau de expansão obtido neste ensaio foi bem inferior aos resultados obtidos pela referência utilizada, pois utilizou-se partículas de tamanhos bem inferiores.

4.3. Ensaio de Adsorção do Petróleo Contaminante

Os testes de adsorção foram utilizadas massas fixas de óleo e vermiculita em diferentes intervalos de tempo de contato entre as fases.

De forma inicial, os intervalos de contato entre as fases foram de 24h e 48h, para comprovação da viabilidade do processo foram efetuados os testes de adsorção com tempo de contato de 30min. Levando em consideração a massa de óleo utilizada para a preparação da água oleosa, é importante relevar que não há uma confiabilidade total no processo de determinação do teor de óleo e graxa (TOG) por gavimetria a partir do processo desenvolvido. Isto se deve a sensibilidade do equipamento utilizado que não detectaria com eficiência uma redução da massa de óleo superior a 99,95%, contudo apresenta confiabilidade para valores menores que este.

Nos testes de adsorção, inicialmente, foi utilizada como adsorvente a vermiculita expandida hidrofobizada a partir de cera de carnaúba

A Tabela 3 mostra a redução de massa após os testes de adsorção pela vermiculita expandida hidrofobizada a partir de cera de carnaúba.

Tabela 3 – Redução da massa de óleo após os testes de adsorção com vermiculita hidrofobizada a partir de cera de carnaúba, com tempos de contato de 30min, 24h e 48h.

Água Doce				Água Salgada			
Amostra	30min	24h	48h	Amostra	30min	24h	48h
#100 á 10%	97,75%	≥99,95%	≥99,95%	#100 á 10%	≥99,95%	≥99,95%	≥99,95%
#100 á 15%	94,1%	98,9%	94,8%	#100 á 15%	≥99,95%	≥99,95%	≥99,95%
#100 á 20%	≥99,95%	96,4%	98,4%	#100 á 20%	≥99,95%	≥99,95%	≥99,95%
#200 á 10%	87,3%	90,4%	87,9%	#200 á 10%	98,25%	96,6%	66,1%
#200 á 15%	94,5%	99,4%	84,5%	#200 á 15%	97,9%	100%	≥99,95%
#200 á 20%	99,15%	≥99,95%	≥99,95%	#200 á 20%	≥99,95%	100%	≥99,95%
#325 á 10%	-	50,3%	≥99,95%	#325 á 10%	-	26,4%	56,2%
#325 á 15%	-	≥99,95%	≥99,95%	#325 á 15%	-	98,7%	96,4%
#325 á 20%	98,95%	≥99,95%	94,3%	#325 á 20%	≥99,95%	90,4%	≥99,95%

Pelos resultados apresentados na Tabela 3, é comprovada a eficiência do adsorvente utilizado. Entretanto, é importante relevar a ineficiência das amostra #325 á 10% e 325 á 15%, pois, mesmo sendo adsorvida grande massa de óleo, notou-se uma superfície de água impura, ou seja, houve remoção do óleo, mas o aspecto da superfície mostrou-se uma água turva (“barrenta”), com isso para essas amostras não foram realizados testes de adsorção com intervalo de tempo de 30 minutos.

Os ensaios de adsorção utilizando-se a vermiculita hidrofobizada a partir de cera de abelha apresentou as mesmas características dos ensaios descritos anteriormente, com a vermiculita hidrofobizada com cera de carnaúba. A granulometria #325 não foi utilizada devido à ineficiência apresentada por todas as amostras de

vermiculita #200, pois a superfície das amostras de água mostrou-se novamente turva, mesmo havendo remoção do óleo. A Tabela 4 mostra a redução de massa após os testes de adsorção pela vermiculita hidrofobizada a partir de cera de abelha.

Tabela 4 – Redução da massa de óleo após os testes de adsorção com vermiculita hidrofobizada a partir de cera de abelha, com tempos de contato de 30min, 24h e 48h.

Água Doce				Água Salgada			
Amostra	30min	24h	48h	Amostra	30min	24h	48h
#100 á 10%	89,35%	≥99,95%	80,5%	#100 á 10%	98,95%	98,35%	≥99,95%
#100 á 15%	94,65%	≥99,95%	≥99,95%	#100 á 15%	≥99,95%	≥99,95%	≥99,95%
#100 á 20%	93,4%	≥99,95%	97,4%	#100 á 20%	86,7%	≥99,95%	≥99,95%

Na tabela 4, pode-se verificar que não foi medida a quantidade de massa de óleo adsorvida para a granulometria #200, devido à impureza da água.

4.4. Ensaios de Dessorção do Petróleo

Os resultados de dessorção do óleo, para reutilização da vermiculita, foram satisfatórios, notando-se que nas amostras de vermiculita que adsorveram grande quantidade de óleo a dessorção foi pequena, comparada as amostras que adsorveram pouco óleo, mas apresentaram boa dessorção. Indicando que a utilização desta técnica na dessorção do óleo limita-se ao ponto de saturação do papel de filtro. Testes preliminares de adsorção com a vermiculita após a dessorção do óleo foram realizados para comprovação da viabilidade do processo de dessorção para reutilização do argilomineral e o óleo adsorvido. A figura 1 mostra os valores relacionados a porcentagem de óleo dessorvido da vermiculita expandida hidrofobizada

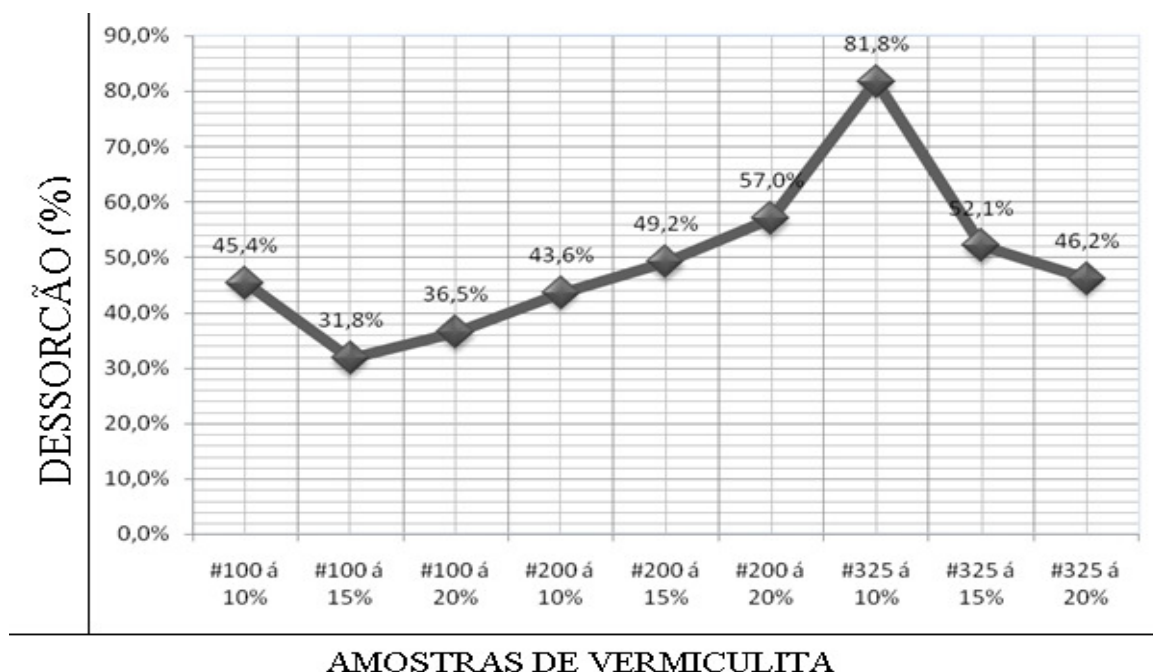


Figura 2 – Gráfico da dessorção de óleo de cada amostra utilizada pela técnica da “batata-frita”

5. CONCLUSÕES

O estudo realizado neste trabalho mostra que a vermiculita expandida hidrofobizada é um poderoso agente na limpeza das águas industriais contaminados por produtos orgânicos, na limpeza e recuperação de óleo fruto de vazamentos em superfícies aquáticas, uma vez que se constatou que as amostras de água tratada apresentaram um teor de óleos e graxas bastante reduzido, dentro dos padrões exigidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA.

REFERÊNCIAS

SILVA JR., U.G. **Adsorção de óleo em água de produção sobre vermiculita hidrofobizada, em banho finito**. 2002. 91p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002

_____, Dantas, H. V. e Lima, M.B. **Adsorção de metais em águas de produção através de um argilomineral**. In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa-PB. 2007.

_____, Aquino, F. N. e Costa, C.S. **Hidrofobização de Vermiculita a Partir de Gordura Vegetal**. In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa-PB. 2007.

Ugarte J.F.O. e Monte, M.B.M. **Caracterização tecnológica e aplicações para as vermiculitas brasileiras**. 2004.

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

Ferraz, C.P., **“Vermiculita – Um Importante Mineral Industrial”**, in: I Simpósio de Mineração, nº32, EDUSP, São Paulo, 1971.

Martins, J.M., **“Processo Aperfeiçoado de Hidrofobização de Vermiculita Expandida”**, Instituto Nacional da Propriedade Industrial, PI 9004025-A, 25/02/92, 1992.

Oliveira, L. S. M. e Ugarte, J. F. O. (2004). **Utilização da vermiculita Como adsorvente de óleo da indústria petrolífera**. In: XII Jornada de Iniciação Científica – CETEM.

Vogel, A.I. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

Baccan, N. e Andrade, J. C. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao PIBICT/CEFET-PB pelas bolsas concedidas e a DPPG da instituição pelo apoio dado as pesquisas.