



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS E TECNOLÓGICAS

CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

DAFNE RAVENA PASCOAL DE MORAIS

**UTILIZAÇÃO DE TURFA E VERMICULITA HIDROFOBIZADAS COMO
ADSORVENTES DE HIDROCARBONETOS EM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA**

MOSSORÓ-RN

2015

DAFNE RAVENA PASCOAL DE MORAIS

**UTILIZAÇÃO DE TURFA E VERMICULITA HIDROFOBIZADAS COMO
ADSORVENTES DE HIDROCARBONETOS EM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA. Campus Mossoró para obtenção do título de Engenheira de Petróleo.

Orientadora: Prof^ª. Dra Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado – UFERSA-DCAT
Co-orientador: Prof. Dr. André Luis Novais Mota – UFERSA- DCAT

MOSSORÓ-RN

2015

Catálogo na Fonte

Catálogo de Publicação na Fonte. UFERSA - BIBLIOTECA CENTRAL ORLANDO TEIXEIRA -
CAMPUS MOSSORÓ

Morais, Dafne Ravena Pascoal de.

Utilização de turfa e vermiculita hidrofobizadas como adsorventes de hidrocarbonetos em água produzida sintética / Dafne Ravena Pascoal de Moraes. - Mossoró, 2015.

55f: il.

1. Adsorção. 2. Turfa. 3. Vermiculita. 4. Água produzida sintética - remoção de hidrocarbonetos. 5. Sustentabilidade. I. Título

RN/UFERSA/BOT/732

CDD 660.284235 M827u

DAFNE RAVENA PASCOAL DE MORAIS

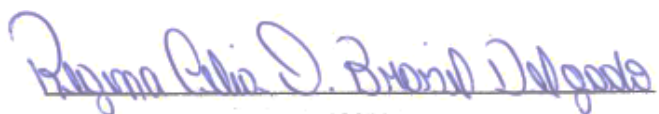
**UTILIZAÇÃO DE TURFA E VERMICULITA HIDROFOBIZADAS COMO
ADSORVENTES DE HIDROCARBONETOS EM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA. Campus Mossoró para obtenção do título de Engenheira de Petróleo.

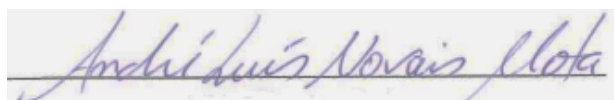
Orientadora: Prof^ª. Dra. Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado – UFERSA - DCAT
Co-orientador: Prof. Dr. André Luis Novais Mota – UFERSA- DCAT

APROVADO EM: 19/ 11/ 2015

BANCA EXAMINADORA



Prof^ª. Dra Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado – UFERSA
Presidente



Prof. Dr Andre Luis Novais Mota – UFERSA
Primeiro Membro



Prof. Dr Rodrigo Cesar Santiago – UFERSA
Segundo Membro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus criador de todas as coisas e a minha mãe que sempre esteve ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus com sua infinita misericórdia me deu fé e coragem para conseguir vencer mais uma etapa.

A minha amada mãe agradeço pelo amor, dedicação e esforço feito todos esses anos para alcançar esse objetivo, essa vitória é sua, te amarei eternamente.

Ao meu irmão que mesmo de longe sempre se preocupou comigo e me ajuda diariamente.

A minha família materna, avó, tios e primos que me passam tanto amor e proteção mesmo de longe.

Ao meu namorado Alam que esteve comigo durante esses cinco anos compreendendo minha rotina e apoiando.

A minha segunda família em Mossoró Sonalles e Lupércio, que me acolheram e me acolhe, meu muito obrigado.

As amigas de faculdade Jéssica e Sheila obrigada por juntas me ajudarem a passar pelos desesperos durante as provas, alegrias e tristezas vivenciadas nesse tempo.

A minha querida professora e orientadora Dra. Regina Célia que com toda sua atenção, dedicação e paciência contribuiu para a conclusão deste trabalho.

Aos professores Dr. André Mota e Dr. Rodrigo Santiago pela ajuda e paciência durante a construção da pesquisa.

A professora Dra. Kaliane por ceder seu laboratório para algumas análises.

Aos técnicos de laboratório Daiane e Marcelo pela atenção e contribuição.

Aos amigos que de longe sempre desejaram o melhor.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pelo financiamento e apoio a pesquisa.

“Mas os que esperam no SENHOR renovarão
as forças, subirão com asas como águias;
correrão, e não se cansarão; caminharão, e não
se fatigarão”.

(Isaías 40:31)

RESUMO

A quantidade de água produzida em campos maduros de petróleo, gerada ao longo da vida produtiva de um campo, representa a maior corrente de resíduo na produção de óleo cru, podendo chegar a valores acima de 90% de volume de água em relação ao volume de óleo. Essa água é trazida à superfície junto ao petróleo e possui elevadas quantidades de contaminantes tóxicos, necessitando passar por tratamento específico com objetivo de atender as exigências ambientais, para então ser encaminhada ao seu destino final. Este grande volume gerado leva a um gerenciamento cuidadoso, de forma a reduzir os impactos negativos dos descartes dessa água no meio ambiente. Dentre diversos métodos que tem sido alvo de estudos com intuito de tratar essa água contaminada, a adsorção do óleo (hidrocarbonetos) por meio de um material adsorvente, vem apresentando bons resultados. Este trabalho teve como objetivo analisar a utilização de vermiculita e turfa na forma natural e hidrofobizada como adsorventes para remoção de hidrocarbonetos em água produzida sintética. Os materiais foram classificados granulometricamente e caracterizados pelas técnicas de termogravimetria e de espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho por transformada de Fourier, mostrando a heterogeneidade de sua composição, comprovando sua capacidade para adsorção de hidrocarbonetos, como também para compostos variados. Para o estudo da eficiência dos materiais no processo de adsorção utilizou-se um volume fixo de fluido sintético posto em contato com os adsorventes em banho finito sob agitação e também em coluna de adsorção, amostras foram recolhidas durante os testes experimentais para analisar a sua turbidez. A vermiculita e turfa hidrofobizadas mostraram maior eficácia na remoção de hidrocarbonetos pelo processo de adsorção em comparação com os adsorventes na forma natural, o que torna maior a possibilidade do uso desses materiais em tratamentos direcionados à água produzida para descarte e reuso.

Palavras chaves: Água produzida sintética. Turfa. Vermiculita. Adsorção.

ABSTRACT

The amount of water produced in mature oil fields generated throughout the productive life of a field, is the largest waste stream in crude oil production, and may reach values above 90% of the water volume in relation to volume oil. This water is brought to the surface with the oil and has high amounts of toxic contaminants, requiring undergo specific treatment in order to meet environmental requirements, to then be forwarded to its final destination. This large volume generated leads to a careful management to reduce the negative impact of discharges this water into the environment. Among various methods that have been the subject of studies designed to treat the contaminated water, the oil adsorption (hydrocarbons) by means of an adsorbent material, has shown good results. This study aimed to analyze the use of vermiculite and peat in natural and hydrofobized as adsorbents for hydrocarbon removal in synthetic produced water. The materials were characterized and granulometrically classified by thermogravimetric technique and absorption spectroscopy in the infra-red region by Fourier transform, showing heterogeneity in composition, demonstrating its capacity for adsorption of hydrocarbons, as well as for various compounds. To study the efficiency of materials in the adsorption process used a fixed volume of synthetic fluid brought into contact with adsorbents finite bath under stirring and also adsorption column, samples were collected during the experimental tests to analyze the turbidity . The hydrophobized peat vermiculite and showed greater efficacy in the removal of hydrocarbons by adsorption process in comparison with the adsorbent in a natural way, which makes higher the possibility of using these materials in targeted treatments produced water for disposal or reuse.

Key words: Synthetic produced water. Peat. Vermiculite. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Vermiculita Expandida.	21
Figura 2. Esquema da formação de uma turfeira.	22
Figura 3. Turfa Natural.	23
Figura 4. Representação do comportamento de adsorção em uma coluna de leito fixo.	25
Figura 5. Carnaubeiras constituindo um carnaubal.	27
Figura 6. Cera de Carnaúba.	28
Figura 7. Colunas de adsorção.	32
Figura 8. Fluido 1	33
Figura 9. Fluido 2	34
Figura 10. Turbidímetro AP 2000 W da PoliControl®	35
Figura 11. Curva termogravimétrica da cera de carnaúba.	36
Figura 12. Curva termogravimétrica da vermiculita expandida.	37
Figura 13. Curva termogravimétrica da vermiculita hidrofobizada	38
Figura 14. Curva termogravimétrica turfa natural.	39
Figura 15. Curva termogravimétrica da turfa hidrofobizada	39
Figura 16. Espectro FTIR da amostra de vermiculita expandida.	40
Figura 17. Espectro FTIR da amostra de turfa natural.	41
Figura 18. Espectro FTIR da amostra de cera de carnaúba.	42
Figura 19. Espectro FTIR da amostra de vermiculita hidrofobizada.	42
Figura 20. Espectro FTIR da amostra de turfa hidrofobizada	43
Figura 21. Análise da remoção de turbidez do Fluido1 em vermiculita hidrofobizada	45
Figura 22. Análise da remoção de turbidez do Fluido 1 em vermiculita expandida natural. ...	46
Figura 23. Análise da remoção de turbidez do Fluido 1 em turfa hidrofobizada.	48
Figura 24. Análise da remoção de turbidez do Fluido1 em turfa natural.	48
Figura 25. Análise da remoção de turbidez do Fluido 1 em vermiculita e turfa hidrofobizada	49
Figura 26. Análise da remoção de turbidez do Fluido 2 após contato com os adsorventes em banho finito.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de turbidez da vermiculita natural e hidrofobizada.....	44
Tabela 2. Resultados de turbidez da turfa natural e hidrofobizada.	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 ÁGUA PRODUZIDA	13
2.1.1 Tratamentos para água produzida	14
2.1.2 Destino da água produzida	16
2.2 ADSORÇÃO	16
2.2.1 Tipos de adsorção	17
2.2.2 Fatores que afetam a adsorção	18
2.2.3 Materiais Adsorventes.....	18
2.2.4 Obtenção de Dados de Equilíbrio de Adsorção em Laboratório	24
2.2.5 Materiais Hidrofobizantes	26
3 METODOLOGIA.....	29
3.1 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA	29
3.2 PROCESSO DE HIDROFOBIZAÇÃO	29
3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADSORVENTES	30
3.3.1 Termogravimetria	30
3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - FTIR	30
3.4 PREPARAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA.....	31
3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	32
3.5.1 Ensaio em Coluna	32
3.5.2 Ensaio em Banho Finito	33
3.6 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS PELO MÉTODO DA TURBIDEZ.....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADSORVENTES	36
4.1.1 Termogravimetria	36
4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - FTIR	40
4.2 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DA TURFA E VERMICULITA POR TURBIDEZ.....	43
5 CONCLUSÃO.....	51

REFERÊNCIAS52

1 INTRODUÇÃO

A exploração e produção de petróleo no mundo vêm crescendo gradativamente ao longo dos anos, com isso os avanços em pesquisas relacionadas à tecnologia que facilite cada vez mais esse processo e soluções para que reduzam custos, amenizem desperdícios e impactos ambientais causados pela indústria são cada vez mais o alvo de estudos. Um motivo que chama a atenção de pesquisadores há alguns anos é a grande quantidade de água produzida em campos maduros de petróleo, gerada ao longo da vida produtiva de um campo, representando a maior corrente de resíduo na produção de óleo cru. Durante a produção de um poço de petróleo a quantidade de água produzida associada ao óleo sofre uma grande variação, podendo um campo novo produzir de 5 a 15% de volume de água e, ao longo do tempo esses números podem ser ainda maiores atingindo em torno de 75 a 90% de volume (LIMA *et al.*, 2008).

A água produzida é trazida a superfície juntamente com petróleo e gás, possuindo grandes quantidades de contaminantes tóxicos e por isso, os tratamentos aplicados elevam os custos para gestão dessa água. A geração da água produzida ocorre durante o processamento primário de separação que o óleo e gás passam para poderem ser comercializados. Atualmente são três as opções que dão um destino final a água produzida em campos de petróleo, a injeção (no processo de recuperação de poços no fim de sua produção), o descarte (geralmente feito em ambiente marinho) e o reuso. Para todas essas alternativas é necessário fazer um tratamento específico com objetivo de atender as exigências ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que utilizará insumo (MOTTA *et al.*, 2013).

A composição da água produzida é influenciada pelos fatores geológicos e de localização geográfica dos reservatórios variando consideravelmente suas características físicas, químicas e biológicas (STEWART & ARNOLD, 2011 apud MOTTA *et al.*, 2013). A composição do óleo também irá influenciar na qualidade da água já que óleo é um dos seus principais contaminantes. Os tratamentos dados à água produzida são feitos com objetivo de atender exigências estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, órgão ambiental responsável, de acordo com a Resolução 393/07 obedecendo aos padrões dispostos na resolução para que possa ter seu destino final definido. Os principais tratamentos básicos que a água produzida pode passar são remoção de óleo residual, remoção de gases, remoção de sólidos suspensos e eliminação de bactérias, a forma do tratamento depende de algumas observações que devem ser levadas em consideração como viabilidade técnica, custos, infraestrutura, equipamentos podendo variar conforme a finalidade da água e a

legislação prevista pelo CONAMA. Já existem inúmeros tratamentos especificados conforme o componente que se deseja remover e também diversos estudos que visam novas formas de tratamentos para utilização da água produzida.

Entre os diversos tratamentos aplicados a água produzida, cada um tem sua significância conforme a finalidade desejada, a adsorção tem sido um tratamento bastante usado nos últimos tempos principalmente devido à utilização de adsorventes naturais oriundos de subprodutos industriais e da agricultura (CURBELO, 2002). Diversos estudos tem mostrado a eficiência da adsorção nos tratamentos de efluentes contaminados por óleos, metais pesados e outras substâncias tóxicas utilizando materiais alternativos e de baixo custo, como a turfa e vermiculita.

A vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal. Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem da mesma um material adequado para o uso como adsorvente (UGARTE *et al.*, 2005).

A turfa é uma substância fóssil, organo-mineral, originada da decomposição de restos vegetais, encontrada em áreas alagadiças como várzeas de rios, planícies costeiras e regiões lacustres (FRANCHI, 2000). Sob o ponto de vista físico-químico, é um material poroso, altamente polar, com elevada capacidade de adsorção para metais de transição e moléculas orgânicas polares (FRANCHI, 2004).

Portanto, este trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação do tratamento de água produzida sintética aplicando a técnica de adsorção de óleos e graxas, presente na água, utilizando turfa e vermiculita hidrofobizadas como adsorvente, visando verificar qual dos materiais é mais eficiente no processo de remoção de hidrocarbonetos da água. A partir dessa análise, propor uma metodologia capaz de recuperar a água produzida que seria descartada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÁGUA PRODUZIDA

A produção de água em campos de petróleo ocorre juntamente à produção de óleo e gás e cresce ao longo da vida de um poço, chegando a ter um volume de produção bem superior ao do óleo. Segundo Thomas (2001) a quantidade de água associada ao óleo varia muito, podendo chegar a 50% em volume ou até mesmo a aproximadamente 100% quando o poço se encontra no final da sua vida econômica, esse fato desperta a atenção da indústria petrolífera com relação ao destino final que é dado a esse resíduo, que não pode ser descartado de qualquer maneira no meio ambiente. Nesse caso existem algumas vantagens significativas na reutilização da água produzida como aumento na produção de óleo (quando injetada nos poços), redução do consumo de água nos processos e consequentemente diminuição do descarte de água no meio ambiente, minimizando também os impactos ambientais causados pelo descarte e despesas com transporte e tratamento, monitoramento e recuperação de ecossistemas (PINHEIRO *et al.*, 2014)

A produção de óleo, água e gás natural é um comportamento típico de reservatórios de óleo, a quantidade de água produzida vai depender das condições em que ela se apresenta no meio poroso, mesmo estando presente nos reservatórios a água só irá se deslocar se sua saturação mínima tornar possível o deslocamento, caso o valor da saturação for menor ou igual a esse valor mínimo, não ocorrerá fluxo, logo não haverá produção de água. A água produzida também é originada de aquíferos adjacentes às formações que contém hidrocarbonetos, ou devida à água injetada em poços visando aumentar a recuperação de óleo. (THOMAS, 2001). As características da água irão depender das condições em que o reservatório foi originado e submetido ao longo dos anos, com isso a água produzida tem características diferentes de reservatório para reservatório. Conforme Thomas (2001), devido a diferentes composições de hidrocarbonetos e das diferentes condições de pressão e temperatura, são três os tipos de reservatório: reservatórios de líquido (também chamados de reservatórios de óleo), reservatórios de gás e reservatórios que possuem as duas fases em equilíbrio. Os reservatórios de óleo se encontram geralmente circundados por reservatórios de água.

A água produzida tem em sua composição óleo disperso, minerais dissolvidos oriundos da formação produtora, compostos orgânicos dissolvidos, compostos inorgânicos dissolvidos e dispersos e produtos químicos empregados no processo de perfuração e

completação, dependendo dessa composição principalmente das características geológicas do reservatório e de sua maturidade (BRAGA, 2008).

Segundo Patrício (2006), a água produzida é trapeada no momento da disposição dos sedimentos que irão constituir o reservatório e seu arcabouço básico, estando em contato direto com diversos grãos minerais, ocasionando a presença de alguns dos elementos químicos que compõe esses grãos na água, devido a isso a água apresenta concentrações consideráveis de cátions metálicos. Ao injetar água no poço com finalidade de recuperação, as características da água injetada irá alterar a composição da água de produção, em projetos *offshore*, por exemplo, a água injetada geralmente é água do mar, dessa forma a água de produção passa a conter características da água de formação e da água do mar, ou seja, além dos cátions metálicos terá ânions e sais dissolvidos.

Além das substâncias já citadas, outra importante característica dessa água é sempre conter óleo, a partir do momento em que óleo é explotado a água é produzida juntamente, apresentando óleo residual em sua composição, o óleo pode estar presente na água de forma livre, emulsionado ou dissolvido. A caracterização da água é um fator extremamente importante para definição dos tratamentos que será atribuído, assim também como sua finalidade.

2.1.1 Tratamentos para água produzida

Os tratamentos oferecidos à água produzida dependem de diversos fatores, como: localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e de equipamentos (MOTTA *et al.*, 2013). Ao ser descartada a água deve atender algumas exigências da legislação, estabelecidas pela Resolução CONAMA nº 393/07, o principal monitoramento feito pela legislação é o teor de graxas e óleos. As exigências feitas pela Resolução CONAMA nº 393/07 são apenas para o descarte da água no mar, ao ser utilizada para outras finalidades como injeção em poços produtores ou reuso, na irrigação, por exemplo, as exigências são mais específicas sendo necessário tratamentos mais avançados.

A escolha do tratamento que será usado depende dos compostos que deseja retirar, que por sua vez depende da finalidade escolhida para água produzida. Os objetivos para realizar os tratamentos na água produzida podem ser: remoção de óleo sob as formas dispersas; remoção de compostos orgânicos solúveis; desinfecção para remoção de bactérias e

algas; remoção de sólidos, turbidez e areia; remoção de gases dissolvidos; sulfatos, nitratos e agentes de incrustação; abrandamento, para remoção de dureza em excesso; remoção de compostos diversos e ajuste de adsorção de sódio (MOTTA *et al.*, 2013). As etapas dos tratamentos podem ser primárias, com uso de separadores gravitacionais; secundária, engloba os processos de neutralização, coagulação química seguida por sedimentação, e processos de filtração e flotação; terciárias podendo ser de origem biológica ou física, incluído uso de lodos ativados, lagoas areadas, filtros biológicos, lagoas de estabilização, torres de oxidação, filtração, adsorção em carvão ativo e osmose reversa.

Nas etapas ditas como primárias os fluidos produzidos (óleo, gás e água) irão passar por um separador gravitacional podendo ser bifásico ou trifásico, atuando em série ou paralelo, conforme Thomas (2001) nos separadores bifásicos ocorrerá a separação líquido/gás e no trifásico ocorre também a separação óleo/água, as separações ocorrem devido à ação da gravidade, separação inercial, aglutinação das partículas e forças centrífugas. Ao sair do separador a água é enviada para um vaso desgaseificador que irá remover o gás ainda presente no líquido, em seguida será enviada para um separador água/óleo, sendo os flotores e hidrociclones os mais utilizados na indústria do petróleo.

Na flotação ocorre a recuperação do resíduo de óleo através de separação gravitacional em tanques, a partir de ar dissolvido ou disperso injetados no tanque que causam a redução da densidade das partículas de óleo fazendo-as flutuar. Nos hidrociclones este processo é mais acelerado, a água oleosa é introduzida sob pressão tangencialmente no trecho de maior diâmetro, sendo direcionada em fluxo espiral para o trecho de menor diâmetro forçando os componentes mais pesados (água e sólidos) contra as paredes (THOMAS, 2001). Após passar por esses equipamentos a água irá para um tubo de despejo se sua finalidade for o descarte, caso o destino seja injeção ou reuso terá de passar por tratamentos específicos para finalidade desejada.

Quando a água produzida tem finalidade de injeção ou reuso tratamentos mais minuciosos são necessários, já que a finalidade dos separadores água/óleo é apenas diminuir a concentração de óleo presente exigida para o descarte, contendo ainda gases dissolvidos, bactérias indutoras de corrosão, metais e outras impurezas. Segundo Thomas (2001), para remoção desses outros compostos é feito o uso de processos físicos como filtração; químicos com a adição de sequestradores de oxigênio, inibidores de corrosão e polímeros como inibidores de incrustação e processos biológicos.

2.1.2 Destino da água produzida

O destino dado à água produzida no Brasil na sua maioria é o descarte no mar ou reinjeção em poços com intuito de pressurizar o reservatório e assim aumentar sua capacidade de produção, outra opção é reutilizar a água para irrigação de plantações, técnica que ainda vem sendo estudada. Segundo a Resolução 393/07 do CONAMA, a água produzida somente poderá ser lançada no mar desde que obedeça as exigências desta resolução, mantendo a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Já a reinjeção da água para recuperação de óleo no reservatório é bastante utilizada em sondas terrestres, o que soluciona o problema ambiental do descarte e proporciona economia de água doce de boa qualidade, da mesma maneira plataformas marinhas já tem adquirido a reinjeção de água produzida como forma de minimizar o descarte. Na reinjeção além da diminuição da concentração de óleo presente na emulsão, é importante realizar a remoção dos sólidos em suspensão, para evitar o tamponamento do reservatório, remoção de componentes responsáveis por processos corrosivos, como gases dissolvidos e remoção de bactérias indutoras da corrosão (GABARDO, 2007).

2.2 ADSORÇÃO

Historicamente a adsorção é usada como processo de purificação há vários séculos, mas há alguns anos passou a ser utilizada em processos de purificação e separação, a priori seu uso estava relacionado a purificação de açúcar, água, ar e outras substâncias. Atualmente está associada principalmente com a separação de produtos de alto valor agregado, sendo bastante usada nas indústrias de proteção ambiental (SILVA, 2006).

A adsorção é um fenômeno na qual uma substância gasosa, líquida ou sólida fica presa na superfície de um sólido, envolvendo a retenção de uma substância dentro dos poros de um sólido, define-se também como a acumulação de uma substância em uma interface (SKOOG *et al.*, 2006). Segundo Curbelo (2002), os principais elementos da adsorção são o fluido, a superfície e os componentes retidos pela superfície. O adsorvente é o sólido no qual se dará o fenômeno de adsorção, o fluido em contato com o adsorvente é chamado adsorvato e chama-se adsorbato a fase constituída pelos componentes retidos pelo adsorvente. O processo de adsorção é considerado uma operação unitária que se baseia na captação e concentração, sobre e/ou no interior das partículas sólidas, de espécies específicas de moléculas contidas em

um fluido, líquido ou gás, posto em contato com as partículas sólidas (RUTHVEN, 1991 apud SILVA, 2006).

Conforme Braga (2008), frequentemente a adsorção ocorre como resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito. O processo de adsorção está intimamente ligado à tensão superficial das soluções, sabe-se que a tensão superficial é um fenômeno de superfície, logo a influência do soluto na tensão superficial de uma solução irá depender se a concentração deste soluto é maior ou menor na superfície da solução. Assim quanto maior a presença de soluto na superfície da solução, menor a tensão superficial da solução e mais facilmente o soluto será adsorvido pelo sólido.

Portanto para um adsorvente obter uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial específica o que acarreta em uma estrutura altamente porosa, logo as propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida (BRAGA, 2008). Sabendo que para tratar a água contaminada com petróleo não se faz uso exclusivo de um único tratamento, é usado um conjunto de tratamentos de acordo com a concentração inicial de óleo e a final desejada. A adsorção é um dos métodos que pode ser utilizado para remoção de óleos de baixas e altas concentrações presentes na água (CURBELO, 2002).

2.2.1 Tipos de adsorção

A adsorção pode ser classificada em adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção), sua classificação é definida a partir da natureza das forças de ligação envolvidas na interação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, que resulta na existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido (CURBELO, 2002).

A adsorção física é caracterizada por forças de Van der Waals que ocorrem entre a superfície sólida e as moléculas do adsorbato (por exemplo, uma interação dipolo-dipolo do tipo responsável pela condensação de vapores em líquido), a energia liberada quando uma molécula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação, esta entalpia pode ser medida pela determinação da elevação de temperatura de uma amostra cuja capacidade calorífica seja conhecida. Já na adsorção química as moléculas se adsorvem a superfície por ligações químicas (habitualmente covalentes), essas ligações são bem mais intensas, esse tipo de adsorção pode ser encarada como a formação de uma espécie

de composto superficial, a entalpia da adsorção química é muito mais negativa do que a da adsorção física (ATKINS, 2011; MOORE, 1976).

De forma mais clara pode-se dizer que na adsorção química ocorre uma transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida formando uma ligação química entre o adsorvente e o adsorbato, enquanto na adsorção física há uma interação entre moléculas não reativas, causadas por forças de Van der Waals (CURBELO, 2002).

A adsorção química se completa quando a superfície se cobre de uma monocamada adsorvida, um conceito importante da quimissorção é que após essa monocamada de moléculas adsorvidas cobrirem a superfície, esta se torna saturada. Às vezes a superposição de outras camadas sobre a camada adsorvida quimicamente pode ocorrer, essa superposição é característica do fenômeno de fisissorção. O mesmo sistema pode apresentar adsorção física numa temperatura e adsorção química numa outra mais elevada (BRAGA, 2008; MOORE, 1976).

2.2.2 Fatores que afetam a adsorção

Diversos fatores podem influenciar o grau de adsorção de um composto sobre uma superfície porosa tais como: temperatura elevada que pode reduzir a capacidade de adsorção; a natureza do adsorvivo que participa da formação da interface não pode competir com a superfície do sólido em atrair o soluto; o pH da solução é um fator de extrema importância quando as espécies são capazes de sofrer ionização no pH, dificultando o processo de adsorção; a velocidade de adsorção é outro fator importante que pode ser afetado devido a viscosidade da solução, com a diminuição da viscosidade ocorrerá um aumento na velocidade; a natureza do adsorvente; estrutura do poro e área superficial do adsorvente (CURBELO, 2002). Logo essas observações devem ser levadas em consideração no momento de estudo e execução do processo de adsorção, para que as melhores condições sejam analisadas e utilizadas.

2.2.3 Materiais Adsorventes

Na indústria existem diversos adsorventes sendo utilizados em tratamentos de efluentes como também sendo estudados, os quatro principais adsorventes mais usados são

carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada. A seguir serão apresentadas características de alguns adsorventes usados na indústria.

2.2.3.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é considerado como um dos adsorventes mais antigos utilizados pela indústria sendo largamente usado nos tratamentos de água residencial e de efluentes industriais. É usado também em tratamentos de poluentes atmosféricos e na adsorção de compostos orgânicos, e ainda podem ser usados na remoção de pesticidas, compostos orgânicos dissolvidos e metais pesados. É produzido através da decomposição térmica de materiais carbonáceos, como ossos de animais, turfas, carvões minerais entre outros, apresenta grande afinidade por compostos orgânicos por isso é bastante usado na adsorção de compostos orgânicos presente na água (CURBELO, 2002; SCHNEIDER, 2008).

2.2.3.2 Zeólitas

O termo zeólita designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo alcalinos e alcalinos terrosos como contra íons. Pode existir na forma natural e sintetizada, a indústria direciona os investimentos para as zeólitas sintéticas, devido apresentarem menos impurezas e maior uniformidade em sua composição. Em 1962 foram utilizadas no craqueamento do óleo cru, suas características seletivas podem ser direcionadas para o controle de poluentes, bem como no tratamento de efluentes (BRAGA e MORGON, 2007).

2.2.3.3 Sílica gel

A sílica gel é um típico exemplo de polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos, Si-O-Si, em seu interior e tem vasta população de grupos silanóis, Si-OH. Devido à presença de sítios ácidos de Brönsted, a sílica gel se mostra capaz de adsorver inúmeras variedades de espécies químicas, como amidas, alcoóis, proteínas e fosfatos biologicamente ativos. Do ponto de vista químico a sílica gel pode ser considerada como um produto de síntese da condensação do ácido sílico, para a formação da estrutura amorfa (AIROLDI e FARIAS, 2000). Sua maior aplicação é como dessecante, na remoção de

umidade de correntes gasosas, refino de produtos destilado de petróleo, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos e recuperação de solventes orgânicos.

2.2.3.4 Alumina Ativada

A alumina ativada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) é um adsorvente obtido a partir da bauxita, ou por monohidrato, por desidratação e cristalização a elevadas temperaturas (RUTHVEN, 1984 apud CURBELO, 2002). Este adsorvente é utilizado na remoção de contaminantes de correntes líquidas e na desidratação de gases e líquidos.

2.2.3.5 Vermiculita

A vermiculita $(\text{Mg, Fe})_3[(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é oriunda das rochas ígneas, principalmente naquelas onde o feldspato é predominante, como o granito e sienito, podendo ser encontrada também em folhas nos diques de pegmatito e em muitas lavas félsicas e pórfiros, é um silicato formado principalmente de alumínio, cálcio e ferro. Pertence à família das micas, existe em abundância no Brasil com reservas nas regiões de Goiás, Piauí, Bahia e Paraíba. Possui densidade baixa e apresenta forma lamelar, uma das principais vantagens é ser um material inorgânico e resiste a temperaturas elevadas (CURBELO, 2002).

Ao ser aquecido nas faixas de 800 a 1000°C a vermiculita se expande numa direção perpendicular ao plano de clivagem basal aumentando seu volume em até 20 vezes, este fenômeno de expansão é conhecido como esfoliação, é causada devido à vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas, fazendo com que esse mineral tenha baixa densidade. Ao expandir-se a vermiculita toma forma semelhante a vermes, por isso surgiu essa denominação (BRAGA, 2008; BRASIL, 1960).

Geralmente a vermiculita é formada nos processos de intemperismo da biotita, sua coloração varia entre bronze, marrom e amarelo-amarronzado, possui uma dureza entre 1 e 1,5 com massa específica entre 2,4 e 2,7g/cm³ (BETEJTIN, 1970).

De acordo com Brasil (1960), a vermiculita ocorre nas rochas básicas, altamente magnesianas, nas rochas alcalinas e também às vezes em pegmatitos, esses elementos não constituem a rocha em si, compõe o mineral apenas em pequenas proporções.

A vermiculita (Figura 01) é comercializada na forma expandida em diversos setores da indústria, como na agricultura e horticultura para produção de fertilizante, na construção civil em blocos usados como isolante térmico e acústico, em revestimento de

paredes e na fabricação de embalagens e produtos industrializados (BRAGA, 2008). Na área de meio ambiente já vem sendo estudada há algum tempo devido seu poder de adsorção de alguns materiais. Esse mineral é utilizado em estudos para remoção de metais e materiais orgânicos presente na água, usada como despoluente que é obtido por meio da hidrofobização da vermiculita expandida.

Figura 1 Vermiculita Expandida.



Fonte: Autoria Própria

De acordo com Ugarte *et al* (2005), devido a sua capacidade de troca iônica estimada entre 1000 e 1300 $\text{mmol}_c\text{kg}^{-1}$, e suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) a tornam um material adequado para o uso como adsorvente ou como carreador.

Segundo Martins (2000), a vermiculita é como a maioria dos outros minerais, possui característica hidrofílica, ou seja, atrai moléculas de água e pode ser molhada. São poucos os minerais hidrofóbicos como carvão, grafite e enxofre, que quando mergulhados em água saem secos, característica definida pela polaridade, minerais apolares são hidrofóbicos. A vermiculita hidrofobizada, que rejeita água, é obtida, aplicando-se uma camada de material orgânico, sob condições especiais, o material obtido é capaz de atrair compostos orgânicos, no processo de adsorção. Dessa forma, a vermiculita hidrofobizada pode retirar da água rejeitos industriais como óleos, derivados de alcatrão e pesticidas.

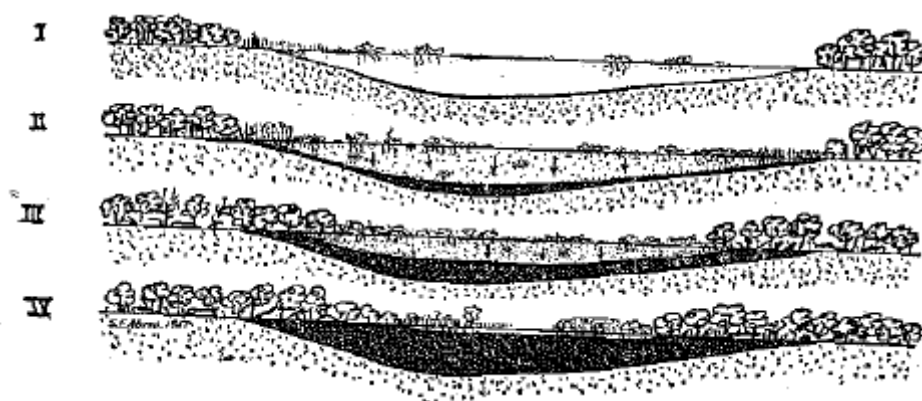
Para Martins (2000), ao hidrofobizar a vermiculita sua capacidade de adsorver compostos orgânicos se torna quatro vezes maior do que seu peso, podendo ainda ser reaproveitada. Isso tem tornado esse mineral um importante aliado nas pesquisas e tratamentos relacionados a águas com rejeitos, pois além de ser um recurso barato é reutilizável.

2.2.3.6 Turfa

A turfa é um material resultante da decomposição de vegetais de pequeno desenvolvimento, num ambiente de água doce. Existem diversas variedades de turfa em função dos materiais que a formaram, as mais comuns derivam de musgos e de plantas das famílias das esfagníneas e ciperáceas, a que se associam também, e em diversas proporções, algas de várias espécies. Na sua formação, a matéria vegetal sofre alterações, perdendo gás carbônico e metano, transformando-se em compostos húmicos, sofrendo uma concentração em carbono e uma diminuição do teor de oxigênio. Recebe ocasionalmente argilas e areias que vão formar a maior porção das cinzas da turfa (BRASIL, 1962).

A figura 02 mostra um esquema de formação de uma turfeira. De um simples Lago (I) com a invasão da vegetação (II e III) chega-se a colmatagem da depressão pela matéria vegetal, formando uma turfeira (IV).

Figura 2. Esquema da formação de uma turfeira.



Fonte: BRASIL, 1962.

Esse organo-mineral trata-se de um biólito, isto é, um depósito sedimentar desenvolvido a partir de processos biológicos, uma vez passíveis de utilização como combustível, posiciona-se na categoria dos caustobiólitos. A conversão da matéria vegetal em

turfa é um processo cuja continuação por mudanças diagenéticas ou metamórficas, conduz a produção de linhito, carvão, antracito e grafite (FRANCHI, 2004). Nas próprias jazidas a turfa geralmente contém 90%, ou mais, de água, quando recolhida e secada ao ar esse teor baixa para valores médios próximos de 40% (MORAES, 2001). A maior parte das reservas de turfa são encontradas nas regiões de planícies temperadas e frias da Europa, Ásia e da América do Norte, embora alguns reservas estejam presentes nas regiões tropicais (BRASIL,1962).

Segundo Brasil (1962), nas regiões frias as turfas são formadas de musgos ou de gramíneas e ciperáceas e ainda de matéria húmica proveniente da alteração de diversas plantas. No Brasil existem dois tipos de turfeiras, as turfas de gramíneas, ciperáceas e outras plantas que crescem nos pântanos e as turfas de algas ou sapropelitos, que têm o aspecto de uma lama com poucos detritos de plantas superiores. As principais turfeiras se encontram na faixa litorânea dos estados de São Paulo, Espírito Santo, Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte, Bahia, Pernambuco, Paraíba, Alagoas, Sergipe e ainda nas regiões dos interiores desses estados incluindo Minas Gerais e vizinhanças do Distrito Federal.

A turfa (Figura 03) é considerada um sedimento orgânico recente, comumente é utilizado como condicionador de solos, na cobertura de pisos de estábulos e galinheiros, também na produção de gás alcatrão, como linhitos e combustível doméstico, já que ao ser submetido à destilação produz gás combustível (BRASIL, 1962).

Figura 3. Turfa Natural.



Fonte: Autoria Própria.

Nas últimas décadas muitos estudos vêm sendo realizados com relação a sua utilização como removedor de impurezas de águas e efluentes contaminados por metais, hidrocarbonetos, odores, pesticidas, nutrientes, resíduos orgânicos de curtumes e outras

substâncias tóxicas, surgindo como adsorvente natural e de baixo custo (FRANCHI, 2004; PETRONI, 2000). Isso se dá graças às características físico-química da turfa, que é um material poroso, altamente polar, com elevada capacidade de adsorção para materiais de transição e moléculas orgânicas polares (PETRONI, 2000).

Mathavan & Viraraghavan (1992 apud FRANCHI, 2004) afirmam, com relação a hidrocarbonetos, que os mecanismos envolvidos na sua remoção, em emulsões de óleo em água, ainda não estão muito bem compreendidos. Estudos realizados em colunas de percolação, utilizando diferentes emulsões, intensidades de fluxo, bem como variados tipos de turfa, demonstram percentuais de remoção variáveis entre 34 a 99%. Ao atravessar um leito de turfa fibrosa, os autores acreditam que vários mecanismos físico-químicos tais como filtração, coalescência e adsorção agem independente ou coletivamente para romper as ligações entre óleo e água.

Com isso a turfa se torna um material atrativo para estudos aplicados a tratamentos de água produzida contaminada por matéria orgânica, como o óleo, já que é considerado um material de baixo custo e com capacidade de adsorção.

2.2.4 Obtenção de Dados de Equilíbrio de Adsorção em Laboratório

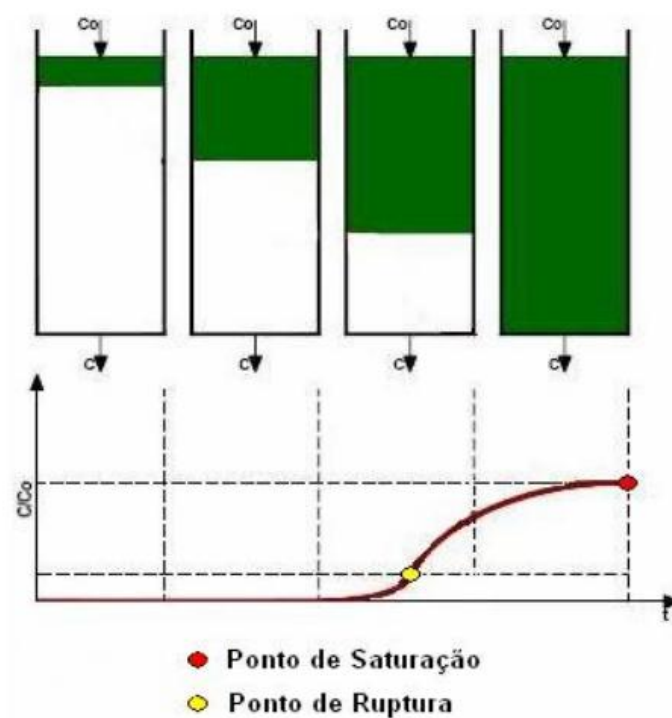
2.2.4.1 Leito Fixo

Um tipo de técnica utilizada nos processos de purificação e separação de misturas é adsorção em leito fixo, que tem sido empregada em processos de separação em grande escala, como também em processos laboratoriais (SILVA, 2008). Esse tipo de operação em que a mistura fluida atravessa um leito estacionário de adsorvente é considerada mais barata do que aquelas não estacionárias. No leito fixo o adsorvente deve ser substituído, constantemente conforme sua saturação (CURBELO, 2002).

A coluna de leito fixo é composta por um cilindro de altura e diâmetro definidos empacotada com determinado material adsorvente, na granulometria desejada, a partir do momento em que o fluido rico em soluto entra em contato com o leito contendo o adsorvente, a fase fluida é adsorvida. O material sólido adsorve rapidamente o adsorbato até atingir o equilíbrio, dessa forma a adsorção ocorre até o fluido introduzido saturar o leito (SILVA, 2008).

Conforme Silva (2008), na figura 04 é apresentado o funcionamento de um leito fixo, em que a fase fluida de concentração C_0 , atravessa de forma contínua, um leito adsorvente, inicialmente isento de adsorbato. Ao adentrar no leito o fluido é adsorvido, e antes de sair, todo o soluto será removido para o adsorvente. A curva mostra a região no leito que ocorre a adsorção, onde a concentração passa do ponto de ruptura, que são ao ponto de saturação. A curva de ruptura representa as zonas de transferência de massa, é parte no leito na qual o componente adsorvível presente na fase fluida é transferido para a fase sólida.

Figura 4. Representação do comportamento de adsorção em uma coluna de leito fixo.



Fonte: Modificado de Silva, 2008.

2.2.4.2 Banho finito

O método do banho finito consiste em adicionar uma massa conhecida de adsorvente, a certo volume de solução com uma concentração inicial conhecida, sob agitação durante certo tempo de contato e uma dada temperatura. A quantidade da concentração de adsorbato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, diminui indicando a porção que está sendo adsorvida no sólido. O equilíbrio é atingido quando não

ocorre mais transferência de adsorbato, ou seja, quando a quantidade de adsorbato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução (CURBELO, 2002).

2.2.5 Materiais Hidrofobizantes

Diversas são as pesquisas feitas nos últimos tempos sobre a hidrofobização, e os materiais que possam atuar como agentes hidrofobizantes, ou seja, contribuir para que o adsorvente se torne um material com aversão a água e assim aumente a capacidade de adsorção sobre os materiais presentes. A seguir serão apresentados alguns materiais que vem ganhando notoriedade como agentes hidrofobizantes.

2.2.5.1 Óleo de linhaça

O óleo de linhaça é originado da semente de linhaça encontrada no plantio do linho, a relatos que a semente de linhaça é consumida na Europa e Ásia desde 5000 a 8000 a.C. A semente de linhaça é hoje considerada um alimento funcional, após séculos de uso na alimentação e medicina natural, os seus benefícios são atribuídos ao seu óleo rico em ácido alfa linolênico, ao alto teor de lignanas e as fibras alimentares que o torna um alimento antioxidante e imune estimulante. Além de todos os seus usos, também vem ganhando destaque na hidrofobização de argilas usadas na descontaminação de efluentes (SANTOS, 2010; CUPERSMID *et al*, 2012).

2.2.5.2 Parafina

A parafina pertence ao grupo dos alcanos é uma mistura inodora de hidrocarbonetos alifáticos saturados de alto peso molecular, é obtida a partir dos resíduos da destilação do petróleo, do alcatrão, da lignita, das ceras minerais ou por hidrogenação do carvão. É um composto insolúvel em água e solúvel em gasolina, benzeno, éter e clorofórmio, possuindo superfície hidrofóbica é bastante utilizada como repelente à água. A solubilidade da parafina decresce com a temperatura e as propriedades físicas variam acentuadamente em função do seu número de átomo (YUPA, 2010; SANTOS, 2010).

2.2.5.3 Cera de carnaúba

A carnaubeira (Figura 05), conhecida cientificamente como *copernícia prunífera*, é uma palmeira encontrada as margens dos rios da região nordeste e produz uma cera de alto valor econômico e social, é considerada uma árvore de fácil plantio devido a sua resistência a diferentes condições de solo e clima. A carnaúba tem aproveitamento integral, os frutos servem de alimento, caules e folhas são utilizados como material de construção e artesanato e suas raízes têm princípios medicinais. Sua utilização em diversos segmentos geram inúmeras cadeias de produção, porém um uso em especial que surge do proveito das folhas, a produção de cera de carnaúba, tem-se mostrado historicamente como uma atividade de grande importância econômica. Os principais estados no Brasil com reservas de carnaubeiras são Piauí, Ceará e Rio Grande do Norte, além de produzirem o pó da cera para refinarias brasileira também exportam para outros países, pois somente no Brasil essa planta tem capacidade de desenvolver a cera de carnaúba (CÂMARA SETORIAL DA CARNAÚBA, 2009; CARVALHO, 2005).

Figura 5. Carnaubeiras constituindo um carnaubal.



Fonte: <http://www.sfiec.org.br/portaltv2/sites/revista/files/images/carnaubal.jpg>

A cera de carnaúba (Figura 06) é obtida devido à existência do material ceroso nas folhas da carnaúba, consequência de uma característica biológica para não perder água no período seco, o material ceroso se torna uma camada de proteção que, ao ser extraído transforma-se em pó, matéria-prima básica de uma cera de grande importância industrial que

está presente na composição de diversos produtos da microeletrônica, medicamentos, cosméticos, alimentícia e indústria química em geral (CARVALHO, 2005). Sua exploração é economicamente viável e não causa danos ambientais, já que o processo de exploração requer apenas a retirada das folhas que são repostas naturalmente no ano seguinte.

A obtenção da cera de carnaúba é feita através do corte das palhas, após o corte as palhas são levadas para secagem em exposição ao sol, durante a secagem das palhas ocorre a produção do pó cerífero que será cozido para obter a cera de origem, que é levada a indústria para ser classificada e refinada. A classificação é feita de acordo com a parte da folha que foi retirada e a cor da cera obtida no cozimento do pó (CÂMARA SETORIAL DA CARNAÚBA, 2009).

Figura 6. Cera de Carnaúba.



Fonte: Autoria própria.

A Cera tipo 1 é originada do pó do olho, utiliza peróxido de hidrogênio para atingir a cor amarelo-claro característica. Cera do tipo 2 é uma cera refinada clareada em escamas provém do pó da palha possuindo cor amarelo-laranja. A Cera tipo 3 oriunda do pó de palha, utiliza também peróxido de hidrogênio para atingir a cor amarela ou alaranjada. A Cera tipo 4 oriunda do pó de palha, possui cor escura, não havendo o processo de clarificação (LUCAS, 2013).

A cera de carnaúba é composta por uma larga escala de hidrocarbonetos e ésteres, ácidos e hidroxíácidos, essas características proporciona propriedades de alto poder de hidrofobização em materiais adsorventes como argilas, tornando os materiais com afinidade a compostos orgânicos (BORBA, 2013).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão apresentados os procedimentos utilizados na hidrofobização e na caracterização físico-química da vermiculita e da turfa utilizadas como adsorventes da água produzida sintética, bem como a metodologia utilizada na produção dos fluidos sintéticos, a descrição dos ensaios realizados em colunas e em banho finito e a descrição das análises realizadas para verificar o potencial de adsorção de cada material através do método da turbidez.

A vermiculita utilizada neste trabalho é do tipo expandida, e foi cedida pela empresa Maia Macedo Impermeabilizantes LTDA localizada na cidade de João Pessoa-PB e a turfa pela empresa Ecofertil Agropecuária LTDA localizada na cidade de Mossoró-RN.

3.1 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

A classificação granulométrica da vermiculita expandida e da turfa foi realizada através do peneiramento em peneiras do tipo “tyler”, com aberturas de 10, 16, 30 mesh para a vermiculita expandida e abertura de 10, 16, 30, 40, 60 mesh para turfa, devido a mesma apresentar uma seleção de grãos inferior a vermiculita necessitou-se usar mais peneiras. O material foi colocado em um peneirador automático com programação de 15 minutos. Para o estudo foram escolhidas as faixas de -10+16 e -16+30 mesh para ambos os materiais, devido a grande quantidade de material obtido.

A classificação granulométrica foi realizada no Laboratório de Mecânica dos Solos e Pavimentação do Curso de Engenharia Civil da Ufersa.

3.2 PROCESSO DE HIDROFOBIZAÇÃO

Nesta etapa as amostras de vermiculita expandida e turfa foram submetidas a tratamento com cera de carnaúba (agente hidrofobizante), já que em estudos realizados por Curbelo (2002), este agente apresentou bons resultados no processo de hidrofobização, aumentando a capacidade adsorptiva do material. Para cada grama (g) da vermiculita expandida e da turfa, foram adicionados 20% em peso de cera de carnaúba. A cera de carnaúba foi colocada em uma recipiente de alumínio sobre uma chapa aquecedora a temperatura média de 100°C. O controle da temperatura foi realizado para evitar a evaporação

da cera, que ocorre acima de 200°C. Ao aquecer e derreter a cera, o material adsorvente foi adicionado e misturado por 1 minuto até homogeneizar. Posteriormente, esperou o material esfriar até atingir a temperatura ambiente e acondicionou os mesmos em recipientes apropriados. Este processo foi repetido igualmente para vermiculita expandida e turfa.

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADSORVENTES

A caracterização físico-química dos materiais adsorventes foi realizada no Laboratório de Análise Térmica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. A vermiculita expandida e a turfa foram submetidas à análise de termogravimetria e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

3.3.1 Termogravimetria

A análise termogravimétrica consiste em verificar o ganho ou perda de massa de uma amostra em uma atmosfera controlada como uma função da temperatura ou do tempo (FELSNER *et al.*, 2005 apud SANTOS, 2010). A variação entre as massas sofrida pelas amostras em razão da temperatura nos permite perceber as diferenças acrescentadas a cada modelo de forma quantitativa (SANTIAGO, 2009). Dessa maneira podemos observar a eficiência da hidrofobização da vermiculita expandida e turfa através da diferença de curva entre os materiais modificados e não modificados.

Curvas termogravimétricas foram obtidas para verificar a estabilidade e a presença de espécies orgânicas presentes nas amostras de vermiculita, turfa e cera de carnaúba. As curvas foram registradas no intervalo da temperatura ambiente 20°C a 688°C, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e em atmosfera de ar. O equipamento utilizado foi uma termobalança da Shimadzu, modelo DTGA 60 do Laboratório de Análise Térmica e Materiais da UFRN. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de 70 µL e uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - FTIR

A espectroscopia de um modo geral é todo método que utiliza radiação eletromagnética para análise de elementos simples, da estrutura química dos compostos

inorgânicos ou grupos funcionais de uma substância orgânica. A captação de dados físico-químicos é feita através de transmissão, absorção ou reflexão de energia radiante que incide sobre a amostra. Ao ser excitada por uma fonte de energia, a substância pode emitir ou absorver radiação em um determinado comprimento de onda e, a partir de uma amostra submetida à análise, obtém-se dados sobre a sua estrutura, bem como natureza das ligações, comprimento das ligações, geometria das ligações, *etc* (SANTOS, 2010).

Nesse experimento foi usada a espectroscopia de absorção a partir da medição do comprimento de onda absorvido pela molécula, quando convertido em energia vibracional. As diferentes formas de vibração da molécula dão origem ao espectro vibracional do qual as bandas são características dos grupos funcionais da molécula (JEFFERY *et al.*, 1992 apud SANTIAGO, 2009).

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem, modelo MB 102, usando brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0,7 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa da amostra. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 8,0 ton cm⁻², formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.4 PREPARAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

Dois tipos de fluido aquoso, com concentrações diferentes de óleo diesel foram produzidos no Laboratório de Fluidos do Curso de Engenharia de Petróleo da UFERSA, a fim de se verificar a eficiência da turfa e da vermiculita como adsorventes de hidrocarbonetos.

Foi utilizado óleo diesel S500, obtido em posto revendedor da Cidade de Mossoró-RN.

Na preparação do primeiro fluido, a cada 160 ml de água destilada foram adicionados 40 ml de óleo diesel. Essa mistura permaneceu sob agitação constante no agitador magnético durante 2 horas a temperatura ambiente, com objetivo de promover o cisalhamento das moléculas de óleo e facilitar o processo de solubilização. Após 2 horas de agitação a solução foi colocada no funil de separação por 3 horas a fim de separar as duas fases (óleo em excesso e fase aquosa). A fase aquosa obtida foi denominada de Fluido 1.

Na preparação do segundo fluido, a cada 200ml de água destilada foram adicionados 40ml de óleo diesel. A mistura permaneceu sob agitação constante no agitador magnético durante 1 hora, em seguida foi colocado no liquidificador por 1 minuto, com objetivo de obter uma emulsão. Após agitação a solução foi colocada no funil de separação por 6 horas a fim de separar as duas fases (óleo em excesso e fase aquosa). A fase aquosa foi denominada de Fluido 2.

Os Fluidos 1 e 2 foram submetidas aos ensaios de adsorção.

3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.5.1 Ensaio em Coluna

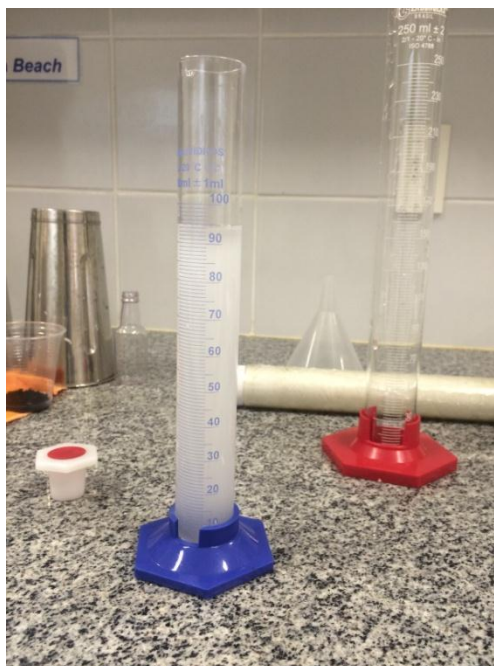
Os ensaios em colunas foram realizados utilizando balões de decantação de 250ml a temperatura ambiente. Em cada balão foi adicionado 40g de adsorventes na forma natural e hidrofobizada (Figura 07), nas granulometrias de -16+30 e -10+16 mesh. O fluido 1 (Figura 08) foi alimentado a coluna por gravidade pela parte superior entrando em contato com o leito contendo o adsorvente, atravessando o mesmo. Os ensaios foram realizados até o material adsorvente atingir saturação, sendo então finalizados.

Figura 7. Colunas de adsorção



Fonte: Autoria Própria.

Figura 8. Fluido 1

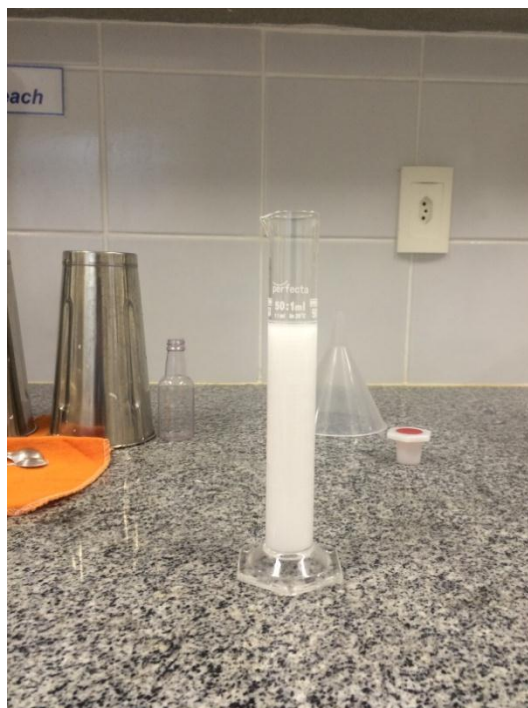


Fonte: Autoria Própria

3.5.2 Ensaio em Banho Finito

Os experimentos de adsorção em banho finito foram realizados em erlenmeyers de 250 mL na temperatura ambiente (30°C). Foram pesados 5g de vermiculita e turfa (natural e hidrofobizada) nas granulometria -16+30 e -10+16 mesh e colocado em contato com o Fluido 2 (Figura 09) no erlenmeyer, sob agitação em um agitador magnético durante 12 horas para permitir o contato de ambos. Ao fim da agitação o fluido foi filtrado (para remoção do adsorvente) e coletado para análise do potencial de adsorção por turbidez. O mesmo processo foi realizado três vezes com o fluido sintético (sem adsorvente) para observar a possibilidade de influência do tempo de agitação e do filtro na análise de turbidez.

Figura 9. Fluido 2



Fonte: Autoria Própria

3.6 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS PELO MÉTODO DA TURBIDEZ

A turbidez é baseada na propriedade física dos fluidos que compreende na redução da sua transparência a presença de partículas sólidas em suspensão que interrompem a passagem de luz através do fluido, é expressa pela nefelometria que mede a quantidade de luz refletida devido à presença dos materiais sólidos, a partir da luz dispersa num ângulo de 90° em relação a um feixe de luz incidente, sua unidade de medida é nefelométrica de turbidez (NTU - *Nephelometric Turbidity Unity*).

Os ensaios de turbidez foram realizados no laboratório de Fluidos do Curso de Engenharia de Petróleo da UFERSA utilizando um turbidímetro AP 2000 W da PoliControl® (Figura 10), que possui faixa de medição automática de 0 a 1000 NTU e precisão $\pm 2\%$ na leitura de 0 a 500 NTU e $\pm 3\%$ na leitura 500 a 1000 NTU (MANUAL TURBIDÍMETRO AP2000W, 2013). A turbidez de cada fluido foi analisada antes do contato com o adsorvente e após o contato, ou seja, foi medida após cada passagem do fluido pela coluna preenchida com adsorvente e também após contato em banho finito. Logo após a coleta das amostras a turbidez era medida de modo a evitar modificações na temperatura e pH das mesmas, que

podem alterar a cor e/ou provocar coagulação das partículas em suspensão, causando alterações na leitura e ocultando os resultados reais.

Figura 10. Turbidímetro AP 2000 W da PoliControl®.



Fonte: Autoria Própria

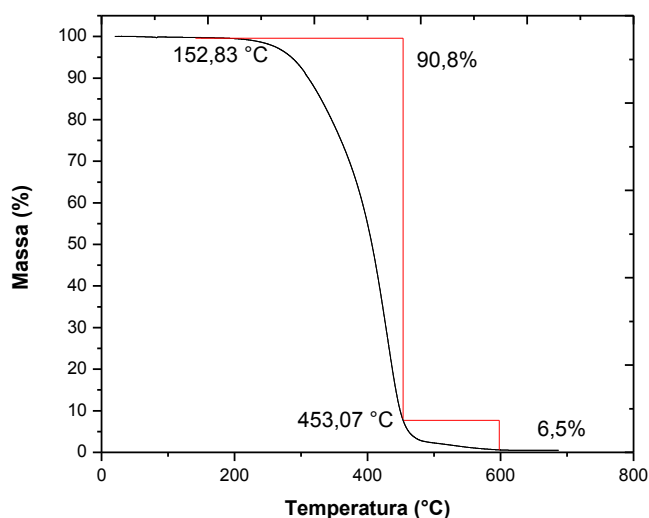
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADSORVENTES

4.1.1 Termogravimetria

A figura 11 representa a curva termogravimétrica da cera de carnaúba, que apresentou duas etapas de perda de massa. A primeira etapa acontece no intervalo de temperatura correspondente a 230 e 453 °C com eliminação de 90,8% de massa referente à decomposição dos principais constituintes da cera de carnaúba, por meio do processo de oxidação. Já a segunda etapa ocorreu entre as temperaturas de 453 à 600 °C com uma perda de massa de 6,5% que foi atribuída às impurezas presentes na cera de carnaúba ou oxidação do carbono gerado na primeira etapa devido à queima incompleta. Como se refere a um material completamente hidrofóbico não se constata a perda de água, até cerca de 100 °C, processo comum em análise de materiais hidrofílicos (LUCAS, 2013).

Figura 11. Curva termogravimétrica da cera de carnaúba

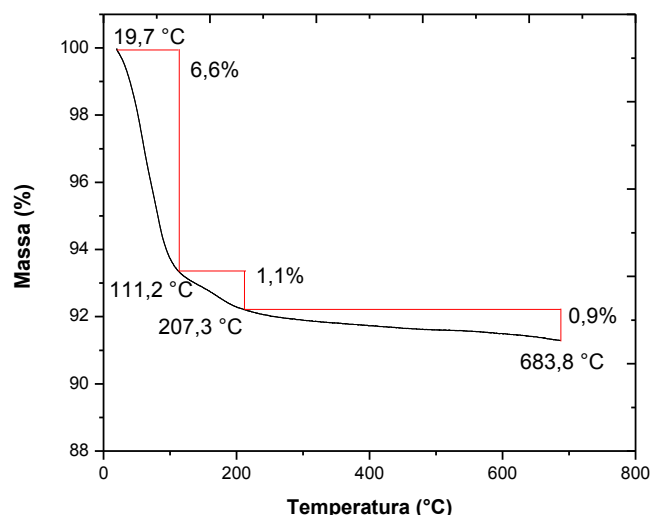


Fonte: Autoria Própria

A figura 12 mostra a curva termogravimétrica da vermiculita expandida, os resultados da variação de perda de massa são observadas em 3 etapas. A primeira etapa iniciou em aproximadamente 19 °C com eliminação de 6,6% de massa, que foi atribuída à

saída de água de adsorção, consequência da característica hidrofílica do material, que adsorve água do meio, mesmo com os cuidados tomados durante armazenamento. As etapas de perda de massa observada após eliminação da água de adsorção nas faixas de temperatura entre 111,2 a 207,3 ° e 207,3 °C a 683 °C se referem à perda de água ligada a estrutura da argila.

Figura 12. Curva termogravimétrica da vermiculita expandida

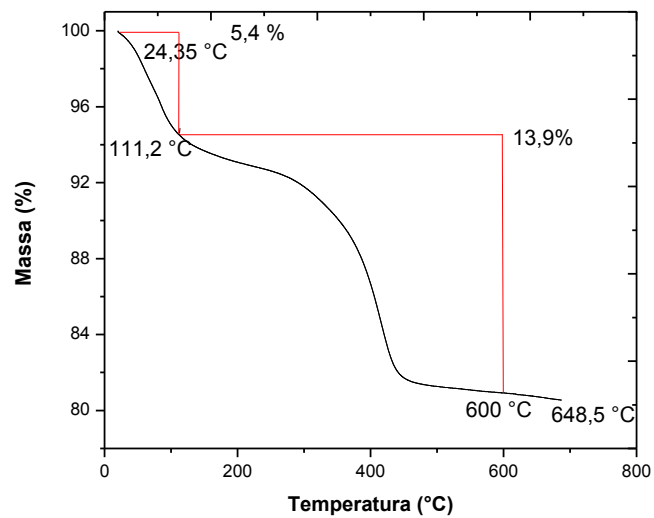


Fonte: Autoria Própria

Na figura 13, referente à vermiculita hidrofobizada foi observada uma eliminação de 5,4% de massa no primeiro evento, referente ao intervalo de temperatura até 111,2 °C que está relacionado com a água de adsorção adquirida pela vermiculita no meio em que é exposta. Baseado na curva da cera de carnaúba que sofre decomposição até 600 °C foi feita uma avaliação de perda de massa da vermiculita natural no intervalo de 111,2 a 600 °C com intuito de obter dados de referência para comparar com a perda de massa da vermiculita hidrofobizada para o mesmo intervalo. A vermiculita expandida apresentou perda de massa total de 8,6% (Figuras 12), e para vermiculita hidrofobizada constatou-se uma perda de 19,4%.

Um fato importante na comparação entre os resultados obtidos para vermiculita natural e hidrofobizada é a quantidade de água de adsorção que diminui com a adição do hidrofobizante, resultado que era esperado, uma vez que o material torna-se mais hidrofóbico com o aumento da quantidade de hidrofobizante. Observou-se também grande perda de massa da vermiculita hidrofobizada comparada a natural, devido à presença da cera de carnaúba.

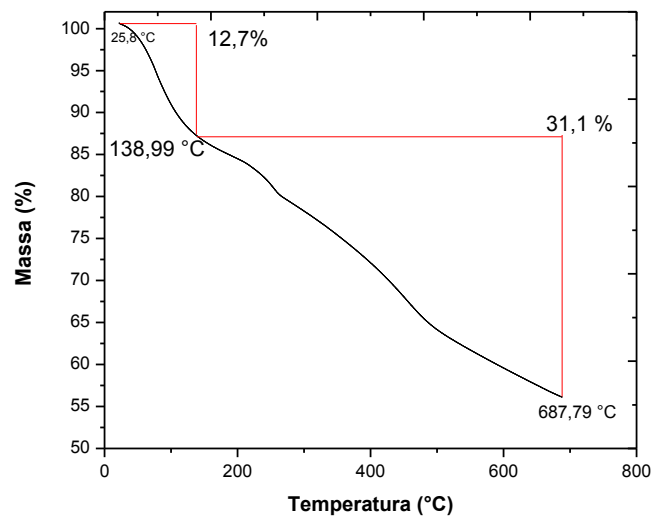
Figura 13. Curva termogravimétrica da vermiculita hidrofofobizada



Fonte: Autoria Própria

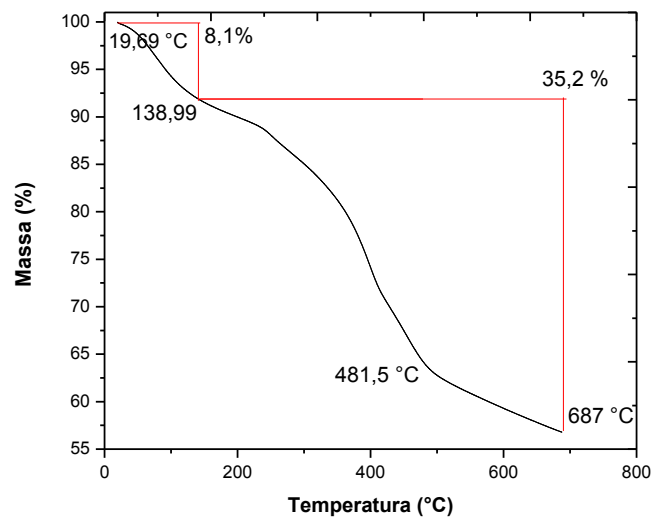
Analisando os resultados das curvas da turfa natural (Figura 14) e hidrofofobizada (Figura 15) podemos observar perda de água adsorvida por desidratação no intervalo de até 138,9 °C. Entre as temperaturas de 138,9 a 687 °C ocorre oxidação da matéria orgânica com grande perda de massa de 31,1 % e 35,2% para turfa natural e hidrofofobizada, respectivamente. Fazendo uma comparação entre as curvas a partir de 138,9 °C a perda de massa da turfa hidrofofobizada é maior do que a turfa natural devido sua maior quantidade de matéria orgânica causada pela presença da cera de carnaúba (PETRONI, 1999).

Figura 14. Curva termogravimétrica turfa natural.



Fonte: Autoria Própria

Figura 15. Curva termogravimétrica da turfa hidrofobizada



Fonte: Autoria Própria

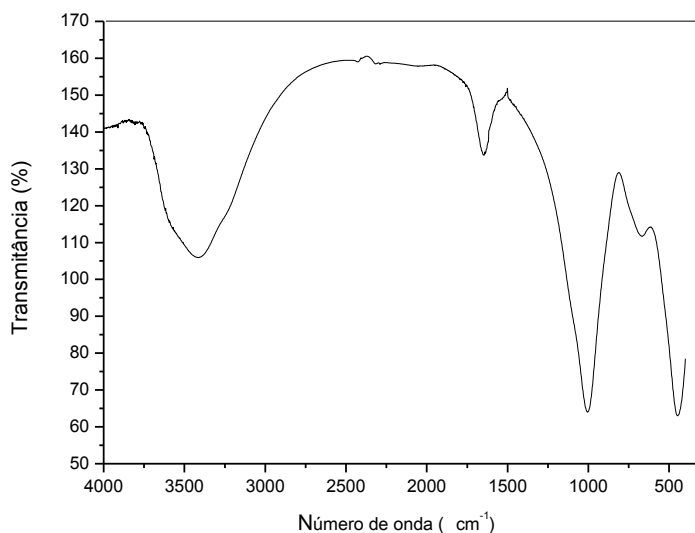
Ao comparar os gráficos dos materiais hidrofobizados e naturais se percebe uma menor perda de massa na vermiculita que mostra ser mais estável do que a turfa termicamente.

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - FTIR

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é de grande importância no que diz respeito ao estudo dos grupos funcionais existentes e ao tipo de ligação na estrutura, já que muitos funcionam como sítio ativos para os compostos a serem adsorvidos, além facilitar o esclarecimento sobre a parte estruturante do material.

A figura 16 apresenta o espectro de infravermelho da vermiculita expandida, o qual se observa uma banda de absorção larga e intensa na região de 3408 cm^{-1} referente a vibrações de deformação axiais de O-H livres dos grupos (SiO-H) da estrutura (SILVERSTEIN, 2002). Outra banda de intensidade média pode ser vista em 1652 cm^{-1} atribuída à deformação angular simétrica da ligação O-H. A existência de uma banda de intensidade forte na região de 1002 cm^{-1} corresponde à região de estiramento assimétrico de Si-O-Si e Si-OAl. A banda de intensidade média em 453 cm^{-1} está relacionada à vibração de deformação Si-O (LUCAS, 2013).

Figura 16. Espectro FTIR da amostra de vermiculita expandida.

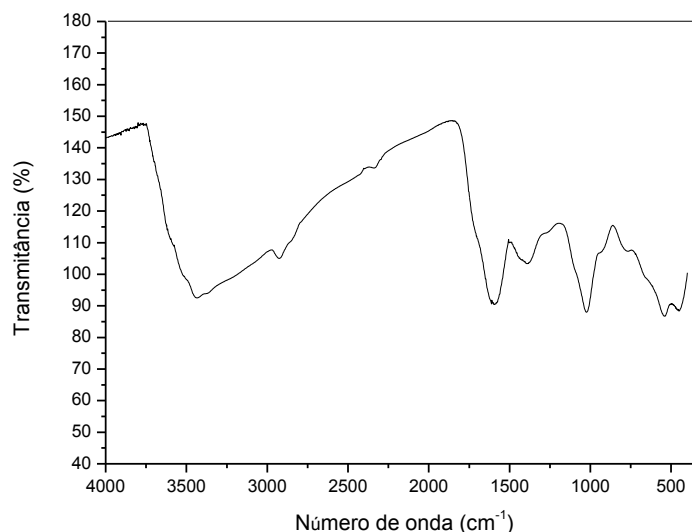


Fonte: Autoria Própria

A figura 17 apresenta o espectro de infravermelho da turfa. Observa-se banda larga e intensa centrada na região de 3443 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H de água e argilas. A região da banda em 2928 cm^{-1} é atribuída ao estiramento antissimétrico e simétrico de C-H alifático. A presença de anéis aromáticos pode ser verificada devido estiramento CH de alquenos e/ou aromáticos na banda da região de 1591 cm^{-1} referente ao estiramento C=C

de alquenos e/ou aromáticos. Pode-se observar estiramento C-O de álcoois e/ou fenóis e SiO na região de 1017 cm^{-1} , indicando a presença de álcoois e impurezas de silicatos (FUKAMACHI, 2007).

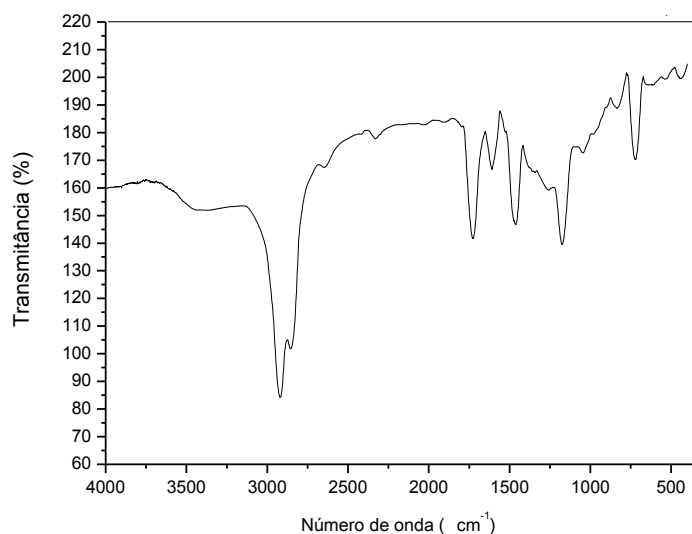
Figura 17. Espectro FTIR da amostra de turfa natural.



Fonte: Autoria Própria

A figura 18 apresenta o espectro de infravermelho da cera de carnaúba. Observa-se no espectro uma banda larga centralizada em 3442 cm^{-1} que revela a presença da ligação O-H de ácidos carboxílicos. As absorções em 2920 , 2852 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-H. O pico 1729 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C=O, um sinal em 1464 cm^{-1} de deformação angular simétrica no plano CH_2 e um sinal em 1172 cm^{-1} de estiramento da ligação C-O e uma outra banda em 717 cm^{-1} que indica absorção de C-H angular fora do plano. Os demais picos presentes apresentam baixa intensidade.

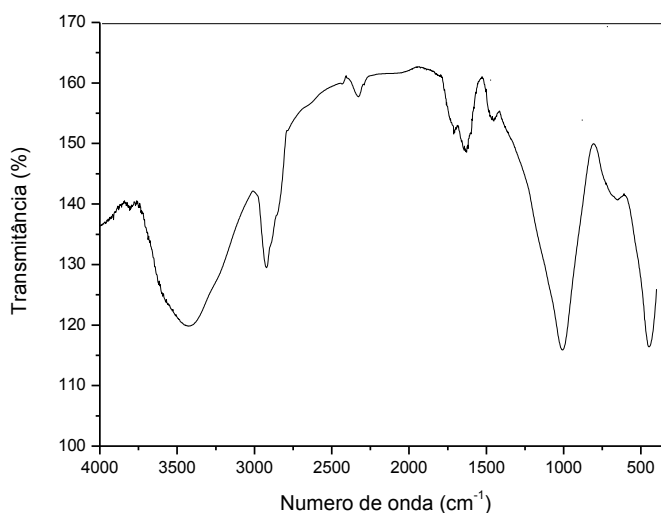
Figura 18. Espectro FTIR da amostra de cera de carnaúba.



Fonte: Autoria Própria

A figura 19 corresponde ao espectro de infravermelho da amostra de vermiculita hidrofobizada com percentuais de cera de carnaúba em 20%. Pode-se observar o aparecimento da banda de absorção característica da cera de carnaúba em 2919 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C-H. O pico em 1454 cm^{-1} corresponde ao dobramento da ligação C-H. A banda característica de grupamentos OH da cera não pode ser identificada já que nas mesmas regiões do espectro aparece a mesma vibração de OH da vermiculita. Com isso fica evidenciada a incorporação da cera de carnaúba na superfície da vermiculita (LUCAS, 2013).

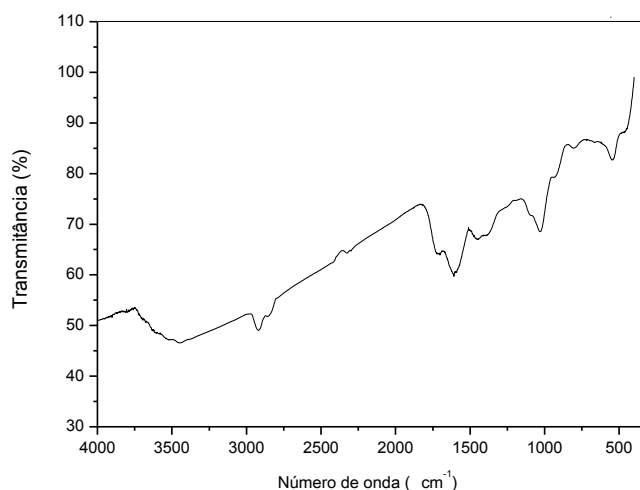
Figura 19. Espectro FTIR da amostra de vermiculita hidrofobizada.



Fonte: Autoria Própria

A espectroscopia na região do infravermelho da turfa hidrofovizada com percentuais de cera de carnaúba em 20% (Figura 20) mostra uma banda larga de absorção na região de 3453 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H. A região de banda em 2913 cm^{-1} representa um estiramento antissimétrico e simétrico de C-H alifático. A absorção em 1706 cm^{-1} com pequeno pico é referente ao estiramento da ligação C=O causado pela presença da cera de carnaúba. Pode-se observar na região da banda 1027 cm^{-1} um característico estiramento em Si-O.

Figura 20. Espectro FTIR da amostra de turfa hidrofovizada



Fonte: Autoria Própria.

4.2 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DA TURFA E VERMICULITA POR TURBIDEZ

De acordo com Verol *et al.*, (2005) a turbidez das águas é devida à presença de partículas em estado coloidal, em suspensão, de natureza orgânica ou inorgânica e outros organismos microscópicos. Ela representa o grau de interferência da passagem da luz através da amostra de água.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nas análises de turbidez das amostras do Fluido 1 que atravessou colunas de vermiculita natural e hidrofovizada nas granulometrias de -10+16 e -16+30 mesh. O Fluido 1 apresentou turbidez de 273 NTU antes de ser colocado em contato com os adsorventes.

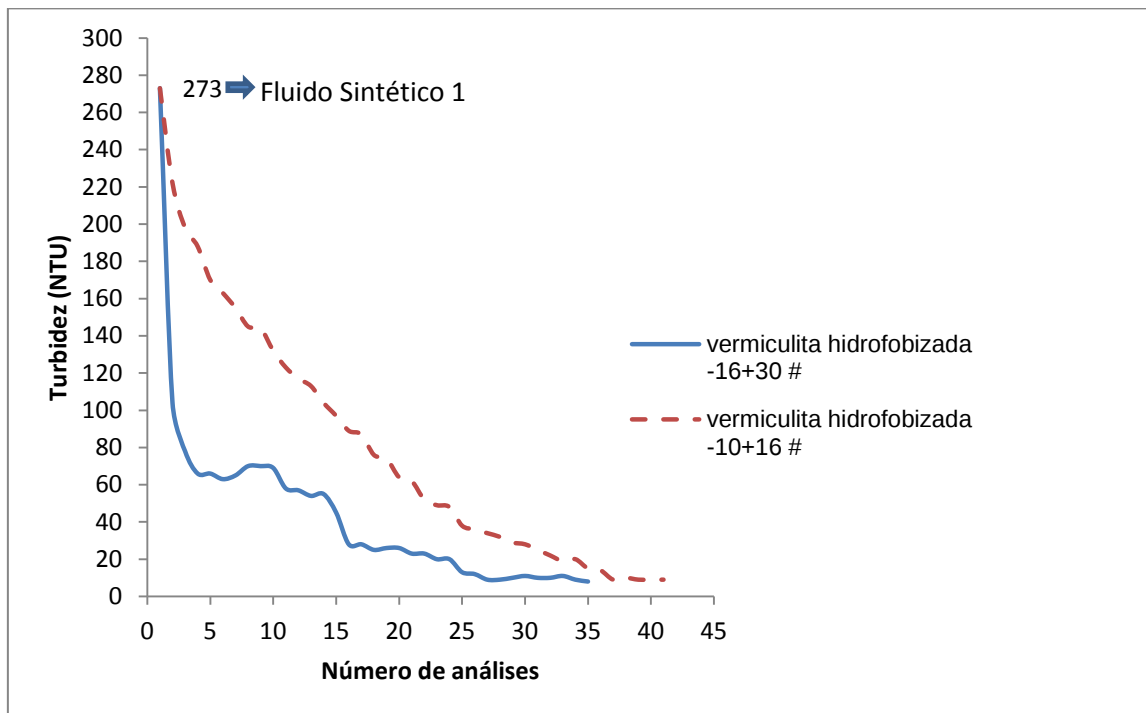
Tabela 1. Resultados de turbidez da vermiculita natural e hidrofobizada

Número de Análises	Turbidez (NTU)			
	Vermiculita Hidrofobizada -16+30#	Vermiculita Natural -16+30#	Vermiculita Hidrofobizada -10+16#	Vermiculita Natural -10+16#
1	104	91	222	267
2	78	90	198	267
3	66	101	188	209
4	66	129	170	200
5	63	143	163	180
6	65		155	178
7	70		145	183
8	70		132	160
9	69		123	
10	58		117	
11	57		104	
12	54		97	
13	55		89	
14	45		76	
15	28		74	
16	28		64	
17	25		62	
18	26		52	
19	26		49	
20	23		48	
21	23		38	
22	20		36	
23	20		32	
24	13		29	
25	12		28	
26	11		22	
27	10		20	
28	9		14	
29	8		10	

Fonte: Autoria Própria

Na figura 21 é possível observar que após o contato do fluido 1 com a vermiculita hidrofobizada, os níveis de turbidez diminuíram gradativamente a medida que o fluido atravessou o leito adsorvente. Comparando a capacidade de adsorção da vermiculita hidrofobizada nas diferentes granulometrias, o material que possui granulometria menor apresentou maior capacidade de diminuir a turbidez do fluido sintético.

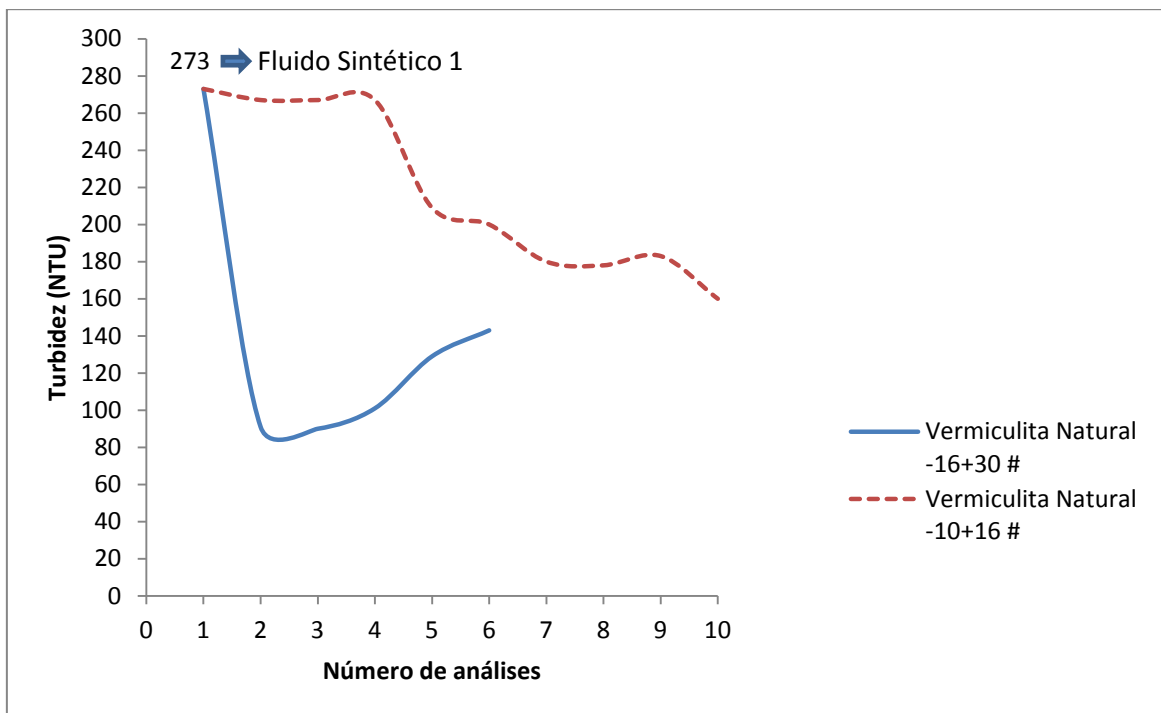
Figura 21. Análise da remoção de turbidez do Fluido1 em vermiculita hidrofobizada



Fonte: Autoria Própria

Na figura 22 é possível verificar a diminuição dos níveis de turbidez do Fluido 1 após atravessar colunas com leito de vermiculita expandida. Observa-se que o material com menor faixa granulométrica (-16+30) também se mostrou mais eficiente na remoção da turbidez do fluido, entretanto, a vermiculita em sua forma natural apresentou saturação precoce e como consequência os níveis de turbidez aumentaram a seguir, fato que foi mais evidenciado nas amostras do fluido que atravessou o material de faixa granulométrica menor.

Figura 22. Análise da remoção de turbidez do Fluido 1 em vermiculita expandida natural.



Fonte: Autoria Própria

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nas análises de turbidez das amostras do Fluido 1 que atravessou colunas com leito de turfa natural e hidrofobizada nas granulometrias de -10+16 e -16+30 mesh.

Para a turfa hidrofobizada (Figura 23), a remoção de turbidez também foi mais eficiente com o adsorvente de menor granulometria, porém esse material apresentou saturação mais rapidamente que a turfa de maior granulometria.

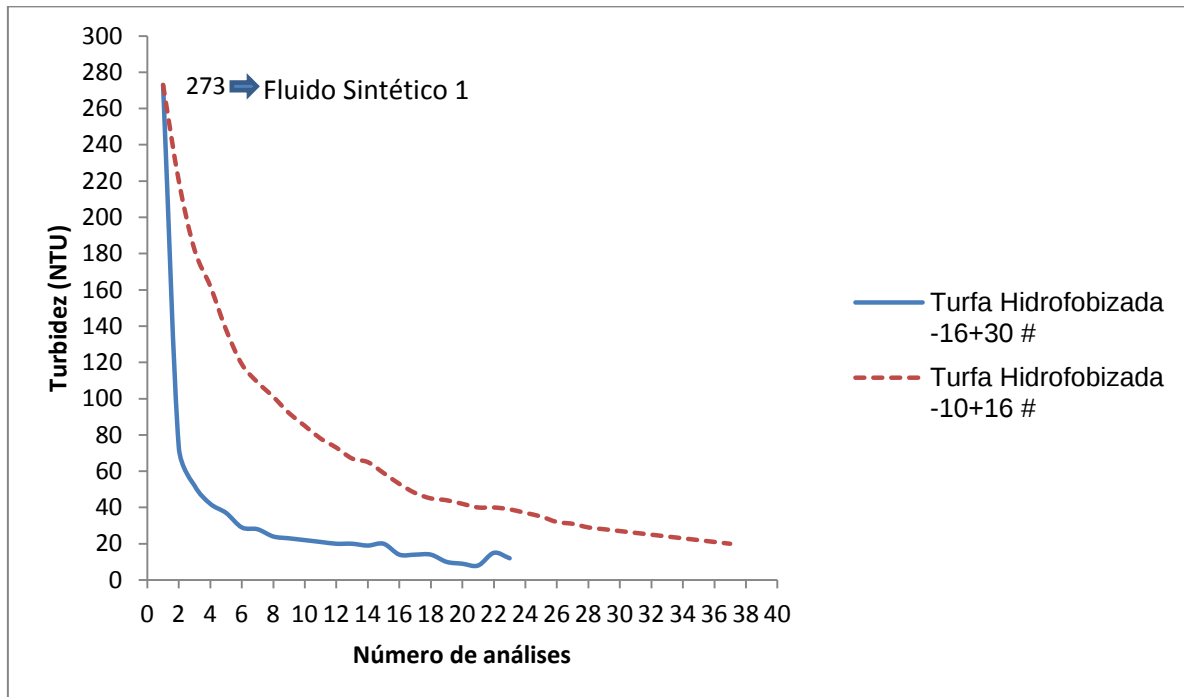
No caso da turfa natural (Figura 24) nota-se que a remoção de turbidez foi aproximada para os adsorventes nas duas granulometrias estudadas, entretanto o material com granulometria maior saturou mais rapidamente.

Tabela 2. Resultados de turbidez da turfa natural e hidrofobizada.

Número de Análises	Turbidez (NTU)			
	Turfa Hidrofobizada -16+30#	Turfa Natural -16+30#	Turfa Hidrofobizada -10+16#	Turfa Natural -10+16#
1	73	45	220	47
2	52	44	182	46
3	42	42	162	33
4	37	42	138	37
5	29	43	119	38
6	28	40	109	31
7	24	41	101	32
8	23	28	92	32
9	22	28	85	32
10	21	29	78	35
11	20	31	73	
12	20	32	67	
13	19	32	59	
14	20	33	53	
15	14	34	48	
16	14	28	45	
17	14	16	40	
18	10	16	39	
19	9	23	37	
20	8	23	35	
21	15	24	32	
22	12	25	31	
23			29	
24			28	
25			26	
26			25	
27			23	
28			22	
29			21	

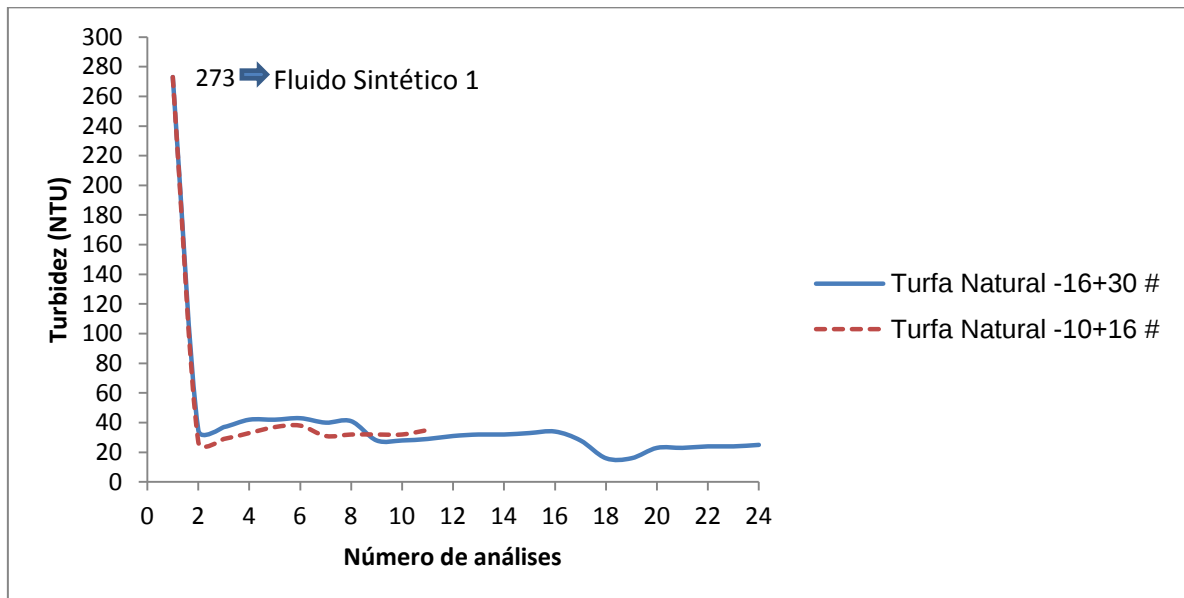
Fonte: Autoria Própria

Figura 23. Análise da remoção de turbidez do Fluido 1 em turfa hidrofobizada.



Fonte: Autoria Própria

Figura 24. Análise da remoção de turbidez do Fluido1 em turfa natural.



Fonte: Autoria Própria

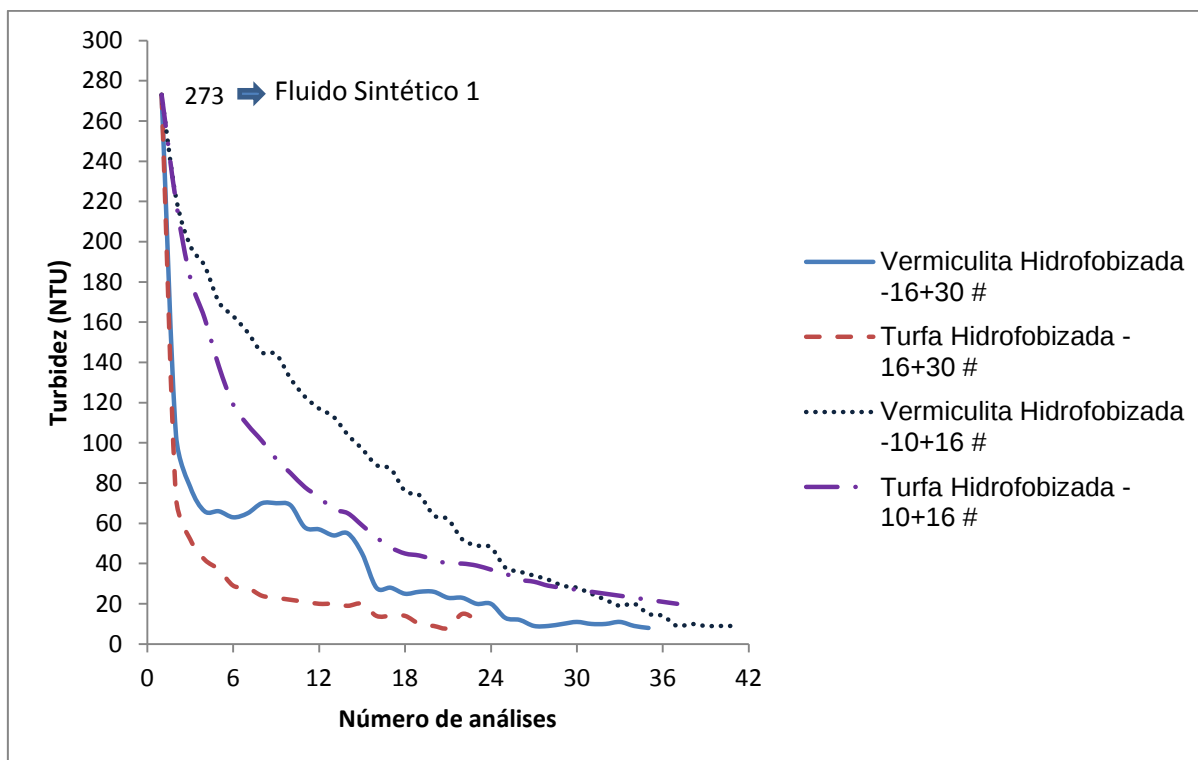
A turfa e a vermiculita hidrofobizadas apresentaram maior resistência à saturação que os materiais na forma natural, fato que pode ser claramente verificado nas tabelas 1 e 2, que mostram um maior número de passagens do fluido por esses materiais e

consequentemente maior número de análises da turbidez. A saturação ocorre mais rapidamente nos adsorventes naturais devido as suas características hidrofílicas.

A Figura 25 apresenta uma comparação entre a remoção da turbidez do Fluido 1 com turfa e vermiculita hidrofobizadas nas duas granulometrias, visto que esses materiais foram considerados neste trabalho como adsorventes mais eficientes que os materiais na forma natural. Observa-se que os melhores resultados de remoção de turbidez foram obtidos com os dois tipos de materiais nas menores faixas granulométricas (-16+30#).

Ao comparar os dois tipos de adsorventes hidrofobizados, percebe-se que a turfa apresentou melhores resultados na remoção de turbidez. De acordo com Franchi (2004), isso pode ser explicado devido à presença de grupos funcionais como alcoóis, aldeídos, cetonas, carboxilas, hidróxidos fenólicos e éteres nas substâncias húmicas, que é o caso da turfa, sendo estes grupos funcionais responsáveis pela elevada capacidade de formação de ligações químicas com outros elementos como as moléculas orgânicas polares. Portanto, as moléculas polares do óleo diesel usado na preparação do fluido sintético 1 irá facilitar as ligações químicas entre a turfa e o óleo, aumentando a capacidade de remoção de turbidez.

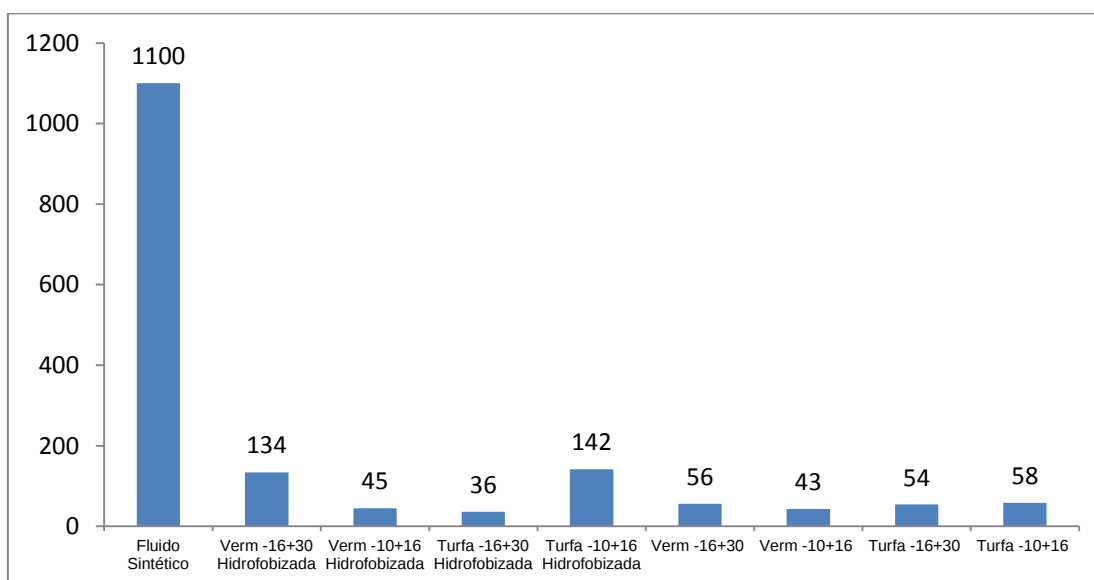
Figura 25. Análise da remoção de turbidez do Fluido 1 em vermiculita e turfa hidrofobizada



Fonte: Autoria Própria

Na Figura 26 é possível observar a remoção de turbidez do fluido sintético 2 após ser colocado em contato com os materiais adsorventes em banho finito. Ao compararmos com a turbidez inicial de 1100 NTU é notável que ambos os materiais apresentem excelentes resultados tanto em sua forma natural como hidrofobizada. Isso se deve aos grupos funcionais (como alcoóis, aldeídos, cetonas, carboxilas) presentes na turfa e vermiculita, que possuem afinidade com compostos orgânicos (presentes no óleo) e que se potencializam ao terem a cera de carnaúba impregnada aos seus compostos. A turfa hidrofobizada de menor granulometria (-16+30#) apresentou o melhor resultado de remoção de turbidez o que corrobora com os resultados obtidos para o Fluido 1 (Ver figura 24).

Figura 26. Análise da remoção de turbidez do Fluido 2 após contato com os adsorventes em banho finito.



Fonte: Autoria Própria

5 CONCLUSÃO

Os resultados da caracterização da turfa e vermiculita, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho confirmam a presença de grupos funcionais orgânicos nos adsorventes, esses grupos funcionais fazem da vermiculita e turfa (na forma natural e hidrofobizada) um adsorvente potencial para remoção de contaminantes através de mecanismos como adsorção química e/ou adsorção física, e também mostrou um crescimento dos sinais característicos de algumas transições vibracionais dos componentes da cera de carnaúba mostrando a deposição do hidrofobizante sob os materiais adsorventes. A análise termogravimétrica confirmou o que já havia sido observado nas análises de FTIR, a hidrofobização dos materiais ocorreu. Foi observada também uma menor perda de massa na vermiculita que mostra ser mais estável termicamente do que a turfa.

Os resultados da análise de remoção de turbidez tanto em coluna de adsorção quanto em banho finito foram satisfatórios utilizando turfa e vermiculita na forma natural e hidrofobizada, confirmando a capacidade desses materiais para serem aplicados em métodos de tratamento de água produzida para remoção de óleo. As análises em que o fluido atravessou um leito estacionário de adsorvente (coluna) se mostraram mais satisfatórias na remoção de turbidez do que nas condições do banho finito.

Nos ensaios realizados em coluna, os materiais hidrofobizados se mostraram mais resistentes à saturação que os materiais naturais. A turfa e a vermiculita hidrofobizadas de menor granulometria (-16+30#) mostraram maior capacidade na remoção de turbidez. De forma geral, a turfa hidrofobizada de menor granulometria apresentou maior eficiência nos testes realizados em coluna.

No contato dos adsorventes com o fluido sintético sob agitação, materiais sólidos que ficam em suspensão influenciam nos níveis de turbidez do fluido, muitas vezes aumentando esses níveis. A turfa hidrofobizada de menor granulometria (-16+30#) mostrou melhor resultado na remoção da turbidez do fluido sintético nos ensaios realizados em banho finito.

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organo funcionalizada como agente sequestrante para metais. **Quím. Nova** . 2000, vol.23, n.4, pp. 496-503. ISSN 1678-7064. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422000000400012>. Acesso em 27 jul. 2015.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química: Fundamentos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2011. 574 f. Tradução e revisão técnica: Edilson Clemente da Silva, Oswaldo Esteves Barcia.
- BETEJTIN, A. **Curso de mineralogia**. Moscou: MIR. 1970.
- BORBA, L. L. S.; OLIVEIRA, M. F. D.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Preparação de adsorventes à base de materiais naturais hidrofobizados com cera de carnaúba. **Perspectiva**, Erechim, v. 37, n. 139, p.37-46, set. 2013.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Quím. Nova** . 2007, vol.30, n.1, pp. 178-188. ISSN 1678-7064. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000100030> Acesso em 27 jul. 2015.
- BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas da indústria de petróleo**. Dissertação de Mestrado - Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- BRASIL. S. F. A. Ministério do Trabalho Indústria e Comércio. **Recursos Minerais do Brasil: Materiais não metálicos**, Volume 1. Rio de Janeiro: Ibge, 1960.
- BRASIL. S. F. A. Ministério do Trabalho Indústria e Comércio. **Recursos Minerais do Brasil: Combustíveis fósseis e minérios metálicos**, Volume 2. Rio de Janeiro: Ibge, 1962.
- CÂMARA SETORIAL DA CARNAÚBA. A carnaúba: preservação e sustentabilidade. / Câmara Setorial da Carnaúba. - Fortaleza: Câmara Setorial da Carnaúba, 2009
- CARVALHO, F. P. A. **Eco-eficiência na produção de pó e cera de carnaúba no município de campo maior (PI)**. 2005. 157 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2005.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução Nº 393, de 08 de agosto de 2007.
- CUPERSMID, L.; FRAGA, A. P. R.; ABREU, E. S.; PEREIRA, I. R. O. Linhaça: Composição química e efeitos biológicos. **E-scientia**, Belo Horizonte, v. 5, n. 2, p.33-40, dez. 2012. Disponível em: <http://revistas.unibh.br/index.php/dcbas/article/viewFile/825/540>. Acesso em: 27 jul. 2015.
- CURBELO, F. D. da S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

FRANCHI, J.G. Aplicação de turfa na recuperação de solos degradados pela mineração de areia. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 105f. 2000.

FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados: O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados.** 2004. 178 f. Tese- Curso de Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

FUKAMACHI, C. R. B. **Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio por nitratação de turfa e xisto e por intercalação de uréia em argilominerais do grupo do caulim.** 2007. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós – Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná., Universidade Federal do Paraná., Curitiba, 2007.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar.** 2007. 250 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

LIMA, R. M. G. de; WILDHAGEN, G. R. da S.; CUNHA, J. W. S. D. da. Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. **Química Nova**, vol. 31, n. 5, p.1237-1242, 2008.

LUCAS, G. H. **Hidrofobização, caracterização e aplicação da vermiculita para remoção de óleo insolúvel em água.** 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

MANUAL TURBIDÍMETRO AP2000W. Policontrol Instrumentos Analíticos. Revisão 02/2013.

MARTINS, J.; Vermiculita é transformada em mineral hidrofóbico, por Mara Figueira, Ciência Hoje, Jornal do Brasil, Rio de Janeiro - RJ, 2000.

MOORE, W. J. **Físico-Química.** 4. ed. São Paulo: Blucher, 1976. 813 p. Tradução: Ivo Jordan.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C.P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. DA P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.18, n.1, p.15-26, 2013.

MORAES, J. F. S. de. Turfa nos Estados de Alagoas, Paraíba e Rio Grande do Norte. Recife: CPRM, 2001. 16 p

PATRICIO, F. M. R. **Modelagem analítica para reinjeção de água produzida com efeitos na incrustação de sulfato de bário.** 2006. 76 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo, Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Uenf, MacaÉ – RJ, 2006.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p.477-481, fev. 2000. Bimestral.

PETRONI, S. L. G. **Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa. potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes.** 1999. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo.

PINHEIRO, R.; LOUVISSE, A. M. T.; JÚNIOR, G. M.; CRISOSTOMO; L. A.; AQUINO; O.; ORLANDO, A. E. Projeto piloto de irrigação com água produzida no Campo de Fazenda Belém. In.: Rio Oil & Gás Expo and Conference. Rio de Janeiro, 2014.

SANTIAGO, R. C. **Rejeito de xisto como adsorvente para remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo.** 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SANTOS, A. da S. **Aplicação da parafina e do óleo de linhaça como hidrofobizantes da vermiculita, para remoção de derivados de óleo diesel presentes em água produzida sintética.** 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SILVA, A. C. M. da. **Microemulsões aplicadas ao tratamento de óleos isolantes.** 2006. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006. Disponível em: <http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/teses_de_doutorado/anacristina.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2015.

SILVA, A. G. **Estudo da adsorção de n-Parafinas em materiais microporosos utilizando leito fixo.** 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Regulação da Indústria de Energia, Departamento de Engenharia e Arquitetura, Universidade Salvador, Salvador, 2008

SILVERSTEIN, R. M.; BANLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Guanabara Koogan, 6ª. Edição, Cap. 3, p. 85, Rio de Janeiro, 2002

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. **Fundamentos de Química Analítica.** Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** 2008. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência Petrobrás, 2001. 269 p.

UGARTE, J. F. de O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.. Vermiculita. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas. **Rochas & minerais industriais:** Usos e especificações. Rio de Janeiro: Cetem/mct, 2005. Cap. 32. p. 677-698.

VERÓL, A. P.; PAIXÃO, M. C. T.; JUNIOR, I. V.; JORDÃO, E. P. Procedimentos analíticos e resultados no monitoramento do tratamento de esgotos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, Campo Grande, 2005.

YUPA, L. F. P. **Estudo Experimental da Deposição de Parafina em Escoamento Turbulento**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, –Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.