

Dissertação de Mestrado

ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUAS PRODUZIDAS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO, POR ADSORÇÃO EM COLUNA UTILIZANDO A VERMICULITA EXPANDIDA E HIDROFOBIZADA

Fabíola Dias da Silva Curbelo

Natal, março de 2002

Silva Curbelo, Fabíola Dias da – 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, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Edson Leandro de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Resumo: O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção em uma coluna empacotada (leito fixo) utilizando vermiculita expandida e hidrofobizada como adsorvente, para separação do óleo contido nas águas produzidas pelos poços de petróleo da região de Mossoró. Este processo é influenciado por fatores como concentração inicial do soluto (óleo) na solução, diâmetro das partículas do adsorvente (vermiculita), altura da coluna, tempo de contato entre as fases (sólido-líquido) e velocidade de fluxo através da coluna. Três faixas granulométricas foram utilizadas -10+14 #, -14+28 # e -28+35 # e três alturas de leitos de vermiculita 10, 20 e 35 cm. Os resultados mostraram que os dados experimentais foram bem representados pelo modelo de Adsorção de Freundlich, onde as isotermas foram feitas no tempo de equilíbrio de 6 horas. A isoterma de Adsorção de Freundlich que apresentou melhores condições de equilíbrio foi a da faixa granulométrica de -28+35 # já que para um mesmo valor de concentração de óleo na vermiculita obtém-se uma concentração de óleo na água produzida sempre menor em comparação com a obtida pelas outras isotermas (-10+14 # e -14+28 #). As quedas de pressão foram pequenas e estão de acordo com as dimensões da coluna utilizada, onde a faixa granulométrica de -28+35 # teve a maior queda de pressão (16,16 cm H₂O) em relação às outras faixas utilizadas para uma altura de 35 cm de leito.

Palavras – chaves: vermiculita hidrofobizada, água de produção, adsorção, óleo e graxa.

BANCA EXAMINADORA (Data da Defesa: 05/04/2002):

Presidente: Prof. Dr. Edson Leandro de Oliveira –UFRN (DEQ)

Membros: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo – UFRN (DEQ)

Prof. Dr. Carlos Henrique Catunda Pinto – UERN (DEQ)

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto - UFRN (DEQ)

Prof. Dr. Wilson da Mata – UFRN (DEE)

ABSTRACT

The propose this is work was study the adsorption process in column (fixed bed) using the hydrophobized and expanded vermiculite as adsorbent, for separation of oily produced water of the wells in Mossoró City. This process is influenced for many factors as solute initial concentration (oil) in solution, particle diameter, column height, contact time, flow speed through column. Three granulated group, -10+14 #, -14+28 # e -28+35 # and three height of the bed, 10, 20 e 35 cm were used. Results showed that the experimental data was well represented for Freundlich Adsorption model, where isotherms were done at equilibrium time of 6 hours. Freundlich Adsorption Isotherm that presented the betters equilibrium conditions was granulated group of -28+35 # once for a same oil concentration in vermiculite a smaller oil concentration in produced water is obtained when compared with other isotherms, such as, (-10+14# and -14+28 #). The pressure falls were small and in agreement with column dimensions used, where the granulated group of -28+35 # had the largest pressure fall (16,16 cm H₂O) regarding others groups used for 35 cm of bed.

Key-words: hidrophobized vermiculite, produced water, adsorption, oil and grease.

*“Bom mesmo é ir à luta com determinação,
Abraçar a vida e viver com paixão,
Perder com classe e vencer com ousadia,
pois o triunfo pertence a quem se atreve...
E a vida é muito para ser insignificante”*

Charles Chaplin

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais **ALBERTO BEZERRA DA SILVA** e **ORNILDA DIAS DA SILVA** que sempre me mostraram que o estudo e a realização de um sonho são primordiais na vida de qualquer pessoa.

A minha maravilhosa irmã **FABIANE DIAS DA SILVA** que está sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida.

Ao meu marido **ALFREDO ISMAEL CURBELO GARNICA** que com muito amor, muito carinho, muita paciência e muita dedicação me acompanhou todos dias me incentivando e me ensinando para que eu fizesse sempre o melhor em todas as etapas desta caminhada. Você é muito especial!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado muita força e muita luz nos momentos mais difíceis, me mostrando que com fé e vontade tudo pode ser realizado. Agradeço ao meu *anjinho da guarda* por estar sempre do meu lado me protegendo, me acompanhando e iluminando todos os meus caminhos.

Aos professores Dr. Edson Leandro de Oliveira e Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo pela amizade, objetividade, profissionalismo e dedicação durante a realização deste trabalho.

À professora Dra. Gretel Villanueva Ramos (Cuba) que além de ser uma professora brilhante, é e sempre será uma grande amiga mesmo estando muito distante e ao meu sogro professor Dr. Alfredo Emílio Curbelo Sanchez agradeço-os por todas as sugestões dadas para a melhoria deste trabalho.

Ao professor Dr. Eduardo Lins de Barros Neto que contribuiu de forma intensa e muito dedicada para realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Wilson da Mata (DEE) por ter me ajudado na escolha deste trabalho.

Ao excelente bolsista Nilson José de Oliveira Bispo Júnior que me ajudou em toda a fase experimental com muita dedicação e muito profissionalismo. Obrigada pela amizade conquistada!

Aos funcionários Mazinha e Medeiros pelo apoio e pela amizade.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP) pela ajuda financeira.

E a todos os amigos do PPGEQ que não estão aqui mencionados, mas que estarão sempre guardados no meu coração.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO GERAL	01
CAPÍTULO II – ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	05
2.1. Petróleo	06
Histórico - A Indústria do Petróleo	06
Exploração	07
Exploração	07
Transporte	07
Refino	07
Distribuição	07
A Engenharia de Petróleo	08
Reservatórios	08
Perfuração	08
Completação	08
Produção	09
2.2. A água na produção de petróleo	09
2.2.1. Fontes de Água e suas Características	09
2.2.1.1 Fontes de Água	10
2.2.1.2. Caracterização da Água de Injeção	12
2.2.2. Sistemas de Injeção de Água Produzida	12
2.2.3. Teor de óleo e graxa (TOG)	13
2.3. Adsorção	14
Histórico	14
2.3.1. Tipos de interações de adsorção	15
2.3.2. Fatores que afetam o processo de adsorção	16
2.3.2.1. Temperatura	17
2.3.2.2. Natureza do solvente (adsortivo)	17
2.3.2.3. pH da solução	17
2.3.2.4. Velocidade de adsorção	17
2.3.2.5. Natureza do adsorvente	18
2.3.2.6. Estrutura do poro	18

2.3.2.7. Área superficial do adsorvente	18
2.3.3. Adsorventes	19
2.3.3.1. Adsorventes amorfos	20
2.3.3.2. Adsorventes cristalinos	20
2.3.3.3. Dessecantes	21
2.3.4. Adsorventes mais utilizados industrialmente	21
2.3.4.1. Carvão Ativado	21
2.3.4.2. Sílica-gel	22
2.3.4.3. Alumina Ativada	22
2.3.4.4. Peneiras moleculares	22
2.3.4.5. Zeólitas	23
2.3.4.6. Terra-fuller	24
2.3.4.7. Bauxita	24
2.3.4.8. Argilas ativadas	24
2.3.4.9. Vermiculita	25
Características da vermiculita	26
Principais usos da vermiculita	27
Estatística da vermiculita	28
2.3.5. Equilíbrio de adsorção	28
2.3.5.1. Obtenção de dados de equilíbrio em laboratório	29
Ensaio em coluna (leito fixo)	29
Ensaio em banho finito	31
2.3.5.2. Classificação das isotermas	31
2.3.5.3. Equações das isotermas	33
2.3.5.3.1. Modelo de Langmuir	33
2.3.5.3.2. Isoterma de Freundlich	36
2.3.5.3.3. Modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller)	36
2.3.6. Processo de dessorção	38
2.3.7. Coletores	38
2.3.7.1. Coletores não-iônicos	39
2.3.7.1.1. Cera de carnaúba - agente hidrofobizante	39
2.4. Tratamento de Águas produzidas	41
CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	43

3.1. Adsorvente	44
3.2. Análise Granulométrica	45
3.2.1. Determinação do diâmetro médio das partículas	45
3.2.2. Determinação das propriedades físicas do adsorvente	45
3.2.3. Caracterização do leito de partículas	46
3.2.4. Queda de Pressão em colunas com recheio	47
3.3. Processo de expansão	47
3.4. Processo de hidrofobização	48
3.5. Água de produção	48
3.6. Ensaio em banho finito	48
3.6.1. Tempo de equilíbrio	49
3.6.2. Isotermas de adsorção	50
3.7. Ensaio em coluna	51
3.8. Determinação das concentrações de óleo e graxa	52
Método do clorofórmio	52
3.8.1. Procedimento da técnica	53
3.8.1.1. Quantidade de solvente	53
3.8.1.2. Etapa de extração	54
Tempo de agitação	54
Número de etapas de extração	54
Centrifugação	54
Leitura da absorvância	54
Curva de calibração	54
3.9. Solventes e reagentes utilizados	55
3.10. Equipamentos	55
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. Análise granulométrica	57
4.2. Propriedades físicas dos leitos	57
4.3. Processo de expansão	59
4.4. Processo de Hidrofobização	59
4.5. Determinação da concentração de óleo e graxa	60
4.6. Isotermas de adsorção	62
4.7. Experimentos em coluna	65

4.7.1. Queda de pressão na coluna	70
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	72
Referências Bibliográficas	75
Anexos	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Vermiculita – Aspecto geral da vermiculita	25
Figura 2. Curva de adsorção.	29
Figura 3. Classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção gás-sólido pela IUPAC.	32
Figura 4. Cera de carnaúba de cor amarela.	40
Figura 5. Coluna de adsorção (escala de laboratório).	51
Figura 6. Quantidade de solvente utilizada na etapa de extração do óleo.	60
Figura 7. Tempo de agitação para extração do óleo.	61
Figura 8. Número de etapas de extração a serem realizadas em cada amostra para extração do óleo.	61
Figura 9. Curva de calibração para determinação da concentração de óleo.	62
Figura 10 (a), (b) e (c). Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.	63
Figura 11. Isotermas de adsorção de Freundlich para -10+14 #, -14+28 # e -28+35 #.	65
Figura 12. Volume de água tratada versus tempo para a faixa granulométrica de -10+14 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.	66
Figura 13. Volume de água tratada versus tempo para a faixa granulométrica de -14+28 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.	66
Figura 14. Volume de água tratada versus tempo para a faixa granulométrica de -28+35 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.	66
Figura 15. Concentração de óleo versus tempo para a faixa granulométrica de -10+14 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm, respectivamente.	67
Figura 16. Concentração de óleo versus tempo para a faixa granulométrica de -14+28 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm, respectivamente.	67
Figura 17. Concentração versus tempo para a faixa granulométrica de -28+35 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm, respectivamente.	68
Figura 18. Concentração de óleo versus volume de água tratada para a faixa granulométrica de -10+14 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.	69
Figura 19. Concentração de óleo versus volume de água tratada para a faixa granulométrica de -14+28 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.	69
Figura 20. Concentração de óleo versus volume de água tratada para a faixa granulométrica de -28+35 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Qualificação das águas de diferentes fontes.	11
Tabela 2. Parâmetros que caracterizam a água bruta da fonte selecionada para injeção e da água após tratamento.	13
Tabela 3. Classificação das águas de injeção segundo seu teor de óleos e graxas, em ppm.	14
Tabela 4. Diferenças entre adsorção física e química (Ruthven, 1984).	16
Tabela 5. Forma da isoterma de acordo com o fator de separação.	35
Tabela 6. Composição Química da vermiculita.	44
Tabela 7. Propriedades físicas do adsorvente expandido e hidrofobizado.	46
Tabela 8. Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção, $C_0=21,6$ mg/L.	50
Tabela 9. Solventes e reagentes utilizados.	55
Tabela 10. Equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.	55
Tabela 11. Análise granulométrica da vermiculita.	57
Tabela 12. Propriedades físicas do leito adsorvente na faixa granulométrica de -10+14 # para as três alturas utilizadas.	58
Tabela 13. Propriedades físicas do leito adsorvente na faixa granulométrica de -14+28 # para as três alturas utilizadas.	58
Tabela 14. Propriedades físicas do leito adsorvente na faixa granulométrica de -28+35 # para as três alturas utilizadas.	58
Tabela 15. Porcentagem de perda de água no processo de expansão da vermiculita.	59
Tabela 16. Dados da vermiculita antes e depois da hidrofobização com 5% em peso de cera de carnaúba após balanço de massa.	59
Tabela 17. Comparação das concentrações obtidas pelos métodos de determinação de TOG.	62
Tabela 18. Equações das isotermas de Freundlich e Langmuir para adsorção do óleo.	64
Tabela 19. Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção do óleo pela vermiculita.	64
Tabela 20. Fator de separação r , para adsorção do óleo pela vermiculita.	65
Tabela 21. Queda de pressão para as faixas granulométricas de -10+14 #, -14+28 # e -28+35 #.	71

NOMENCLATURA

- a – área de uma molécula adsorvida (m^2)
- AA – águas de aquíferos
- AO – águas oceânicas
- AP – água produzida
- AS – águas de mananciais de superfície
- b – constante do modelo de Langmuir
- BET – Brunauer, Emmett e Teller
- c – constante que depende da entalpia de dessorção
- C – concentração (mg/L)
- C_0 – concentração inicial do soluto na solução (mg/L)
- C_a – concentração da fase adsorvida (mg/L)
- C_e – concentração de equilíbrio (mg/L)
- C_g – concentração da fase gasosa (mg/L)
- C_{ref} – concentração máxima na fase fluida (mg/L)
- CDM/RN Companhia de Desenvolvimento Mineral do Rio Grande do Norte
- CENPES – Centro de Pesquisa da Petrobras
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- d_p – diâmetro da partícula (mm)
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
- UN – RNCE – Unidade de Petróleo nos Estados Rio Grande do Norte e Ceará
- ETA – Estação de Tratamento de Água
- FRP – resina de fibra de vidro
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
- K – constante
- M - cátion de metal alcalino ou alcalino terroso
- M_S - massa de adsorvente (mg)
- M – volume molar (cm^3/mol)
- n - valência do cátion
- N – número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$)
- x e y \Rightarrow números inteiros
- x + y - número total de tetraedros na cela unitária da zeólita
- m - número de moléculas de água

n – constante de equilíbrio adimensional do modelo de Freundlich
 nm – nanômetro ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)
 p – pressão (Pa)
 p_0 – pressão de saturação do sorbato na temperatura do sistema estudado
 q – massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente (mg soluto/mg adsorvente)
 q_e – capacidade de adsorção no equilíbrio
 q_m – capacidade máxima de adsorção correspondente a uma completa cobertura monocamada
 r – fator de separação
 R^2 – coeficiente de correlação
 s – superfície específica
 T – temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
TOG – teor de óleo e graxa
 U – velocidade (m/s)
 V – volume (mL)
 V_s – volume do sólido (mL)
 V_L - volume do leito (mL)
 V_p - volume total das partículas (mL)
 V_{mon} – volume correspondente a cobertura monocamada (cm^3/g)
 W – massa de adsorvente (mg)
- abertura da malha (mesh)
 z - pressão parcial (Pa)
 Z – altura do leito (cm)
 ρ_{ap} - densidade aparente (g/cm^3)
 ρ_L - densidade do leito (g/cm^3)
 ρ_s - densidade do sólido (g/cm^3)
 ε_L – porosidade
 ψ - esfericidade
 μ - viscosidade do fluido (Pa.s)
 θ - fração de superfície coberta
 ΔP – variação de pressão (Pa)

1. Introdução Geral

Substância primordial do Universo e fonte da vida, a água compõe 70% do planeta e, curiosamente, o mesmo percentual do corpo humano. A quase totalidade das águas que cobrem a Terra é a mesma desde a sua origem. Desde então, essas águas circulam, mudando de estado físico e de lugar, num ciclo que não se interrompe e no qual elas estão sempre se renovando e, por isso mesmo, mantendo generosamente, apesar do desperdício, da poluição e da contaminação promovidos pelo homem, a vida do planeta e dos seres que o habitam.

Na indústria petrolífera, a água também se faz presente. Está na rocha juntamente com o petróleo e o gás natural. O petróleo, atualmente a principal fonte de energia utilizada como combustível, é constituído por centenas de diferentes substâncias químicas, embora a maioria dos constituintes seja hidrocarbonetos. Estes fluidos estão separados em camadas. O mais pesado, a água, fica na parte inferior da rocha, sobre ela o petróleo e acima deste, o gás (Silva, 2000).

Um dos produtos mais importantes obtido no processo de extração do petróleo é a *água de produção*. Uma das suas principais aplicações está na própria extração do petróleo, uma vez que é injetada nos poços para manter a pressão e auxiliar o fluxo do petróleo para a superfície aumentando sua produção (Manual de injeção de água, 1998).

A água a ser injetada na rocha pode ser doce, salgada ou aquela produzida juntamente com o óleo depois de separada. Seja qual for o tipo de água injetada no reservatório, ela é tratada para garantir o não entupimento dos poros da rocha, que dificulta a migração do óleo para os poços (Silva, 2000).

A injeção da água com o objetivo de recuperação convencional de óleo tem sido uma operação corriqueira por muitos anos. Entretanto, o descarte de água visando evitar a poluição, tanto de mananciais de água potável na superfície quanto da água do mar, vem se tornando cada vez mais importante.

Nas últimas décadas, especialmente nos últimos 7 anos, os órgãos que cuidam da preservação do meio ambiente tem-se manifestado contra o descarte das águas produzidas tanto nos oceanos como em terra e, portanto, tem estabelecido critérios rígidos, em relação ao teor de óleo e também à presença de metais pesados e de certos produtos químicos. Ultimamente, tem-se observado forte tendência em se injetar água produzida, pois, em várias situações, as especificações exigidas para tal têm sido menor do que as estabelecidas para o seu descarte.

Vários trabalhos têm sido realizados para o tratamento de água contaminada com líquidos apolares utilizando materiais não-metálicos como vermiculita hidrofobizada, perlita, bentonita, e outros materiais como o carvão ativado e a turfa, também têm sido testados (Martins, 1992b).

Pinto em 1994 mostrou que a vermiculita hidrofobizada com cera de carnaúba é um bom adsorvente do óleo disperso nas águas produzidas.

Vários estudos foram realizados para verificar a remoção das gotas de óleo nas águas produzidas englobando algumas operações unitárias. Cumming (2000) estudou a separação através do processo de microfiltração utilizando emulsão de querosene/água, Kong (1999) testou a remoção do óleo através de membranas microporosas hidrófobas de PVDF (polyvinylidene fluoride) e Oliveira (1999) estudou o processo de separação do óleo por flotação de gás dissolvido.

Nos últimos anos o processo de adsorção tem aparecido como uma técnica de grande potencial para o tratamento de efluentes industriais, principalmente devido à utilização de adsorventes naturais onde alguns são obtidos de subprodutos da indústria e da agricultura. Muitos estudos têm comprovado a eficiência destes adsorventes para o tratamento de águas e efluentes contaminados por óleo, metais pesados e outras substâncias tóxicas.

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção em uma coluna empacotada, utilizando vermiculita expandida e hidrofobizada como adsorvente, para separação das gotas de óleo contidas nas águas produzidas pelos poços de petróleo da região de Mossoró. Este processo é influenciado por fatores como concentração inicial do soluto (óleo) na solução, diâmetro das partículas do adsorvente (vermiculita), altura da coluna, tempo de contato entre as fases (sólido-líquido) e velocidade de fluxo através da coluna.

Desta forma, este trabalho tornou-se relevante não só pela disponibilidade de dados experimentais que viabilizam a redução desta fonte de poluição (óleos e graxas), mas também pela contribuição no desenvolvimento da área em estudo e por contribuir com a preservação do meio ambiente.

A Petrobras (UN-RNCE) - Unidade de Petróleo nos Estados do Rio Grande do Norte e Ceará produz cerca de 70.000 m³/dia de água, podendo atingir 100.000 m³/dia até o ano de 2005. Atualmente, parte desta água, cerca de 10.000 m³/dia é tratada e injetada em subsuperfície para recuperação secundária e o restante, 60.000 m³/dia, é transportada, tratada e descartada no mar. Os custos de produção, tratamento, transporte e descarte são elevados e tem representado ao longo do tempo o estrangulamento do sistema de bombeamento e escoamento da produção, tendo de fechar poços para reduzir a produção de água.

Nos próximos capítulos estão apresentados os aspectos teóricos do assunto estudado abordando as pesquisas realizadas por outros autores (Capítulo II), a metodologia experimental utilizada no desenvolvimento do trabalho que são os ensaios de adsorção em coluna e banho finito, método para determinação da concentração de óleo e graxa, processos de expansão e hidrofobização da vermiculita (Capítulo III), os resultados experimentais obtidos para determinação das condições ótimas de operação para o tratamento da água produzida e sua discussão (Capítulo IV) e as conclusões obtidas a partir dos resultados deste estudo (Capítulo V).

2. Aspectos Teóricos e Revisão da Literatura

2.1. Petróleo

O petróleo é concentrado no subsolo ou no fundo dos mares, geralmente em grandes profundidades. E segundo os geólogos, sua formação é o resultado da ação da própria natureza, que transformou em óleo e gás os restos de animais e vegetais depositados há milhares de anos no fundo de antigos mares e lagos.

No decorrer dos anos outras camadas foram se depositando sobre esses restos de animais e vegetais, e a ação do tempo, do calor e da pressão transformou aquela matéria orgânica em petróleo. Por isso, o petróleo não é encontrado em qualquer lugar, mas apenas onde ocorreu esta acumulação de materiais diversos levados pelo vento e por outras forças da própria natureza. São as chamadas bacias sedimentares.

Mesmo nestas regiões sedimentárias, o petróleo só pode aparecer onde existem rochas impermeáveis, que permitem a sua acumulação em maiores quantidades nos poros das rochas, e assim constituem as jazidas. Por isso, para se perfurar um local na procura de petróleo, é preciso antes estudar as camadas do solo e a constituição das rochas. E, mesmo assim, só depois da perfuração o técnico especialista verifica a existência de petróleo em determinada região. Mas, algumas vezes, o petróleo pode aparecer em pequenas quantidades na superfície.

Histórico - A Indústria do Petróleo

O petróleo e o gás natural são misturas de hidrocarbonetos resultantes de processos físico-químicos sofridos pela matéria orgânica que se depositou juntamente com fragmentos de rochas durante a formação de bacias sedimentares, há milhões de anos. Devido aos efeitos mecânicos, ocorre a migração do petróleo no subsolo, acumulando-se em rochas porosas e permeáveis denominadas rochas reservatório (também chamadas de formação). A localização, produção, transporte, processamento e distribuição dos hidrocarbonetos existentes nos poros e canais de uma rocha reservatório, que pertence a um determinado campo petrolífero, estabelecem os cinco segmentos básicos da indústria do petróleo, que a seguir será dado um enfoque maior a título de informação.

Exploração

A reconstrução da história geológica de uma área, através da observação de rochas e formações rochosas, determina a probabilidade da ocorrência de rochas reservatório. A utilização de medições gravimétricas, magnéticas e sísmicas, permite o mapeamento das estruturas rochosas e composições do subsolo. A definição do local com maior probabilidade de um acúmulo de óleo e gás é baseada na sinergia entre a Geologia, a Geofísica e a Geoquímica, destacando-se a área de Geo-Engenharia de Reservatórios.

Exploração

A fase exploratória do campo petrolífero engloba as técnicas de desenvolvimento e produção da reserva comprovada de hidrocarbonetos de um campo petrolífero.

Transporte

Pelo fato dos campos petrolíferos não serem localizados, necessariamente, próximos dos terminais e refinarias de petróleo e gás, é necessário o transporte da produção através de embarcações, caminhões, vagões, ou tubulações (oleodutos e gasodutos).

Refino

Apesar da separação da água, óleo, gás e sólidos produzidos ocorrer em estações ou na própria unidade de produção, é necessário o processamento e refino da mistura de hidrocarbonetos proveniente da rocha reservatório, para a obtenção dos componentes que serão utilizados nas mais diversas aplicações (combustíveis, lubrificantes, plásticos, fertilizantes, medicamentos, tintas, tecidos, etc.). As técnicas mais utilizadas de refino são: destilação, craqueamento térmico, alquilação e craqueamento catalítico.

Distribuição

Os produtos finais das estações e refinarias (gás natural, gás residual, GLP, gasolina, nafta, querosene, lubrificantes, resíduos pesados e outros destilados) são comercializados com as distribuidoras, que se incumbirão de oferecê-los, na sua forma original ou aditivada, ao consumidor final.

A Engenharia de Petróleo

A Engenharia de Petróleo envolve o desenvolvimento das acumulações de óleo e gás descobertas durante a fase de exploração de um campo petrolífero, sendo associada, primordialmente, à área de exploração. Ela pode ser dividida em quatro áreas básicas:

Reservatórios

Engloba as seguintes atividades: determinação das propriedades petrofísicas das rochas reservatório e das propriedades dos fluidos da formação produtora de óleo e gás; estimativa da reserva; acompanhamento, planejamento e desenvolvimento de campos; interpretação de resultados de testes de pressão; simulação e previsão de comportamento de reservatórios de óleo e gás e métodos de recuperação.

Perfuração

Contempla as atividades relacionadas ao projeto e perfuração do poço que faz a comunicação do reservatório com a superfície. O projeto do poço determina as várias fases de perfuração, envolvendo a seleção da técnica apropriada (para a perfuração, cimentação e revestimento do poço), do tipo de sonda, da unidade de perfuração, dos vários equipamentos (brocas, colunas de perfuração e revestimento, ferramentas de monitoração e controle de trajetória do poço, ferramentas de perfilagem, etc.) e dos fluidos de perfuração. No projeto e execução do poço são considerados os fatores econômicos e, principalmente, os aspectos de segurança inerentes à operação.

Completação

Trata da preparação do poço para produção, envolvendo técnicas de isolamento das zonas produtoras e testes de vazão e pressão do poço. Dependendo-se do potencial produtor do reservatório, vinculado às propriedades petrofísicas da rocha e das propriedades dos fluidos do reservatório, há necessidade da utilização de técnicas de estimulação química (acidificação), mecânica (fraturamento hidráulico) ou químico-mecânica para aumentar a produtividade do poço.

Produção

Envolve o projeto, monitoração e garantia do fluxo de óleo/gás, do reservatório até a superfície, na planta de superfície, e o envio para os sistemas externos de transporte, ou armazenagem. Na linha de produção, são estudadas as propriedades de fluidos e comportamento de fases, fluxo de óleo e/ou gás no reservatório, escoamento multifásico no poço e nos dutos de produção, instalações de produções terrestres e marítimas, separação de óleo, gás e água, métodos de elevação artificial (bombeio de petróleo no caso de poços sem surgência natural), automação e controle de processos, sistemática de projeto de desenvolvimento de campo e gestão de produção.

2.2. A água na produção de petróleo

Na exploração e produção, a água está presente na rocha juntamente com o petróleo e o gás natural. Estes fluidos estão separados em camadas. O mais pesado, a água, fica usualmente na parte inferior da rocha, sobre ela o petróleo e acima deste, o gás. É usual a injeção de água no reservatório para manter a pressão e auxiliar o fluxo do petróleo para a superfície. A água a ser injetada na rocha pode ser doce, salgada ou aquela produzida juntamente com o óleo depois de separada. Seja qual for o tipo de água injetada no reservatório, ela é tratada para garantir que não ocorra entupimento dos poros da rocha, dificultando a migração do óleo para os poços.

2.2.1. Fontes de Água e suas Características

A fonte ideal de água de injeção deveria apresentar as seguintes características:

- Possuir grande quantidade de água em qualquer época.
- Localizar-se o mais perto possível do local de uso, permitindo fácil adução.
- Permitir acesso fácil entre a fonte e o local de uso.
- Possuir água mais clara possível, isto é, isenta de partículas em suspensão possíveis de causar entupimentos nos poros das rochas.
- Possuir água compatível com o sistema rocha-fluidos, ou seja, que não reaja quimicamente com a rocha, óleo e água de formação.
- Possuir água isenta de bactérias e de quaisquer outros microorganismos.

- Possuir água não-corrosiva (não conter oxigênio, gás sulfídrico e gás carbônico dissolvidos).
- Possuir água isenta de ânions potencialmente geradores de incrustações inorgânicas, ou seja, não conter sulfatos e bicarbonatos.

2.2.1.1 Fontes de Água

Há quatro fontes de água disponíveis para injeção (Manual de injeção, 1998):

a) Superfície e Aquíferos:

Águas de mananciais de superfície (AS), (rios, riachos, lagos, lagoas, represas, etc).

Águas oceânicas (AO)

Águas de aquíferos próximos à superfície (AA), obtidas por meio de poços de captação.

b) Associada:

Água produzida juntamente com óleo (AP) dos poços produtores.

As águas de injeção apresentam, conforme suas fontes, características que favorecem ou contra-indicam sua utilização. Segue os principais parâmetros a serem considerados para verificar a adequação de uma determinada água com a finalidade de injeção:

- Sólidos e óleos em suspensão;
- Presença de microrganismos e de ânions potencialmente geradores de incrustações;
- Salinidade total associada à distribuição catiônica dos sais;
- Custos de tratamento;
- Corrosividade associada ao teor de CO₂, de H₂S e de O₂;
- Disponibilidade;
- Sazonalidade.

Tabela 1. Qualificação das águas de diferentes fontes.

Item	AS Mananciais de superfície	AA Aqüíferos rasos	AO Água oceânica	AP Água produzida
Teor de CO ₂	Baixo	Baixo	Baixo	Médio
Teor de H ₂ S	Baixo	Baixo	Baixo	Médio
Teor de O ₂	médio	Baixo	Baixo	baixo
Corrosividade	média	Baixa	Baixa	Média a alta
Teor de Sólidos em Suspensão	Alto a muito alto	Baixo	médio	Muito alto
Teor de microrganismo	Médio a alto	Baixo	médio	Alto
Teor de Ânions	baixo	Baixo	alto	Médio
Teor de óleo	nenhum	nenhum	nenhum	Muito alto
Salinidade/cátions	Baixa	Baixa	média	Média ou alta
Custo de Adução	Baixo	médio	baixo	baixo
Custo de tratamento	médio a alto	baixo	Baixo	alto
Sazonalidade	Intermitente	Quase perene	perene	Volume crescente com o tempo
Disponibilidade	Alta	Baixa a média	alta	Baixa a média

Como foi apresentado na introdução deste trabalho, sabe-se que os órgãos que cuidam da preservação do meio ambiente tem estabelecido critérios rígidos em relação ao teor de óleo e graxas e também à presença de metais pesados e de certos produtos químicos. Com isto, tem-se uma forte tendência de se injetar a água produzida. Daí surge o principal objetivo deste trabalho que é tratar a água produzida dos poços de petróleo do Polo de Guamaré – RN, que após seu pré-tratamento (decantação e flotação) na ETA (Estação de Tratamento de Águas), ela foi coletada com concentrações de óleo e graxas de aproximadamente 20 mg/L que é o limite máximo estabelecido pelo CONAMA.

2.2.1.2. Caracterização da Água de Injeção

A interação da água de injeção com o reservatório receptor pode ocasionar danos à formação e comprometer as cotas de injeção previstas para o campo. Os mecanismos causadores de danos, porém, são fundamentais para quaisquer dos casos da caracterização mais completa possível da água a ser injetada no reservatório. Na Tabela 2 estão indicados os parâmetros necessários para caracterização, tanto da água bruta da fonte selecionada para cada estação de tratamento, como da água de injeção, já tratada, imediatamente antes de ser injetada. Entende-se por água bruta a água produzida, a água de poços de captação, a água de mananciais de superfície, etc. Ressalta-se que caracterização similar deve ser feita na água de formação presente nas rochas receptoras de água.

2.2.2. Sistemas de Injeção de Água Produzida

A água produzida, geralmente, contém diversos íons e gases dissolvidos, tais como: ferro, cloreto, bicarbonato, sulfato, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, oxigênio e bactérias, além de altos teores de sólidos, da presença de óleo e de produtos químicos da produção que influenciam na sua qualidade e corrosividade. Com isso, o CENPES (Centro de Pesquisa da Petrobras) e a E&P-BC estabeleceram várias recomendações técnicas que devem ser introduzidas nos projetos de injeção visando minimizar as influências deletérias desta água que podem causar riscos de falhas por corrosão química ou microbiológica (Manual de Injeção, 1998).

As recomendações técnicas estabelecidas referem-se aos materiais utilizados na planta de processo. Estes equipamentos, normalmente, são construídos de aço carbono e revestido internamente com materiais não metálico (FRP - resina de fibra de vidro), e recomenda-se operar com velocidades não superiores a 3 m/s. É necessário ainda evitar paradas no sistema com o objetivo de eliminar todos os pontos possíveis de estagnação da água.

Para projetar uma planta de injeção de água, em termos de dimensionamento dos equipamentos de tratamento, são necessárias informações referentes à caracterização da água bruta (Tabela 2), à caracterização da água da formação e à previsão do comportamento do reservatório. No caso de injeção de água com objetivo de recuperação secundária, o estudo do reservatório define também uma cota de injeção correspondente ao incremento de fator de recuperação previsto. Esta cota de injeção deverá ser perseguida como uma meta, para que o projeto atinja os resultados planejados.

Para o controle do processo de um projeto de injeção de água vários parâmetros importantes são avaliados, entre eles, o teor de óleos e graxas que é o objetivo principal deste trabalho.

Tabela 2. Parâmetros que caracterizam a água bruta da fonte selecionada para injeção e da água após tratamento.

Parâmetros	Unidades
Salinidade	mg/L
Distribuição iônica dos sais dissolvidos: Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ⁺⁺ , Mg ⁺⁺ , Ba ⁺⁺ , Sr ⁺⁺ , Ra ⁺⁺ , Fe ⁺⁺ e Fe ⁺⁺⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ⁻² , HCO ₃ ⁻	mg/L
Quantidade de partículas suspensas	ppm
Distribuição dos tamanhos dos sólidos suspensos (especialmente para água tratada)	-
Teores de gases corrosivos	
Teor de oxigênio	ppm
Teor de gás carbônico	ppm
Teor de gás sulfídrico	ppm
Carbono orgânico	ppm
Natureza de microrganismos (principalmente bactérias)	-
Quantidade de microrganismos:	
Bactérias redutoras de sulfato	nmp/ml
Bactérias facultativas totais	nmp/ml
Bactérias anaeróbias	nmp/ml
algas	célula/ml

2.2.3. Teor de óleo e graxa (TOG)

O óleo está sempre presente na água produzida, razão por que, quando há interesse de aproveitá-la para injeção, a redução do teor de óleo é realizada até que sua concentração se estabilize em níveis baixos (< 5 ppm). O óleo remanescente pode bloquear os espaços porosos da rocha, especialmente os de baixa permeabilidade. Isto pode ocorrer pelo fato das frações de óleo pesadas e ultrapesadas que permanecem na água poderem formar borras ou fixar

partículas inorgânicas nas paredes dos espaços porosos, que em outras condições fluiriam sem obstáculos.

Em geral, as Unidades adotam o valor de até 5 ppm para esse índice, independentemente da natureza do óleo em questão e da permeabilidade do intervalo receptor. Em reservatórios de alta permeabilidade aquele valor para o índice pode ser bem mais elevado mesmo em se tratando de óleo polar. Portanto, para que o índice relativo à quantidade de óleo presente na água a ser injetada não seja desnecessariamente rigoroso é essencial, em todos os casos, considerar o valor da polaridade relativa do óleo e o da permeabilidade do receptor. Quanto maior a permeabilidade e menor a polaridade menos rigor deve ser exigido à quantidade de óleo presente na água a injetar.

O teor de óleos e graxas (TOG) na água de injeção analisado pelo CENPES teve as seguintes sugestões para sua classificação (Tabela 3):

Tabela 3. Classificação das águas de injeção segundo seu teor de óleos e graxas, em ppm.

TOG (ppm)	Classificação
0,0 – 2,40	Boa
2,50 – 5,00	Tolerável
>5,00	ruim

Neste trabalho foi utilizada a adsorção para verificar a remoção das gotas de óleo da água produzida. Com isto, esta operação está apresentada com detalhes a seguir.

2.3. Adsorção

Histórico

O conhecimento de que um sólido poroso é capaz de reter grandes volumes de um gás condensável data de 1777 quando F. Fontana registrou que carvão recém calcinado é capaz de reter volumes expressivos de vários gases. A literatura da época relata que o volume de gás retido depende do carvão e do tipo de gás testado e que a eficiência do processo depende da área exposta e da porosidade do material. O termo **adsorção** foi introduzido por Kayser, em 1881, para denominar o fenômeno de condensação de gases em superfícies e salientar sua diferença com o fenômeno de **absorção**, onde as moléculas do gás penetram no interior do sólido.

O fenômeno de **adsorção** é atualmente definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido a um não balanceamento de forças (Gregg e Sing, 1982). Os principais elementos da adsorção são o fluido, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os componentes retidos pela superfície. O **adsorvente** é o sólido no qual dar-se-á o fenômeno de adsorção, o fluido em contato com o adsorvente é chamado de **adsortivo** e chama-se **adsorbato** a fase constituída pelos componentes retidos pelo adsorvente.

A adsorção é utilizada como um processo de purificação há vários séculos, mas só recentemente o seu uso teve um impulso maior passando a ser aplicada em processos de purificação e separação. Seu emprego está associado não somente a purificação de água, açúcar, ar e etc., mas também, na separação de produtos de alto valor agregado (óleos isolantes) (Silva¹, 2000).

2.3.1. Tipos de interações de adsorção

A interação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido. Conforme a natureza das forças de ligação envolvidas, a adsorção pode ser classificada em: **adsorção física** (fisissorção) e **adsorção química** (quimissorção).

Na adsorção física (fisissorção), os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracos envolvendo, principalmente, interações de Van der Waals. Já na adsorção química (quimissorção), a interação entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente é muito mais intensa, quase tão forte, quanto a de uma ligação química. Tais interações são mais específicas e mais fortes do que as forças de adsorção física e são limitadas à cobertura monocamada.

De maneira simplificada pode-se dizer que na fisissorção há uma interação entre moléculas não reativas, provocadas por forças de Van der Waals, enquanto que na quimissorção ocorre uma transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida formando uma ligação química entre adsorvente e adsorbato. Neste caso, existe a formação de um composto químico apenas na superfície do sólido.

Na adsorção física, camadas mononucleares sobrepostas podem ser formadas e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. Na adsorção química apenas uma única camada molecular adsorvida é formada (monocamada ou camada momonuclear) e as forças de adsorção diminuem à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (Figueiredo e Ribeiro, 1987).

Segundo Cavalcante Jr. (1998) é importante observar a possibilidade da mesma substância sofrer inicialmente, em condições de baixas temperaturas, somente adsorção física sobre um dado adsorvente e, com a elevação da temperatura, após vencer a energia de ativação requerida, passar a um processo de adsorção química.

Embora a quimissorção seja usada na compreensão da catálise heterogênea, a maioria das aplicações em processo de separação fundamenta-se na fisissorção. A Tabela 4 mostra, de forma resumida, as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 4. Diferenças entre adsorção física e química (Ruthven, 1984).

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção	Baixo (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Natureza da fase adsorvida	Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas, não havendo dissociação das espécies adsorvidas	Ocorre somente em monocamadas (pode envolver dissociação)
Faixa de Temperatura	Só é significativa a baixas temperaturas	É possível sob grandes faixas de temperatura
Forças de adsorção	Não há transferência de elétrons, embora o adsorbato possa ser polarizado	Há transferência de elétrons, conduzindo a formação de ligação entre adsorbato e adsorvente
Reversibilidade	Rápida, não ativada (ou pouco ativada) e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

2.3.2. Fatores que afetam o processo de adsorção

Muitos fatores podem influenciar no grau de adsorção de um composto sobre uma superfície porosa. A seguir, será apresentado um resumo sobre alguns destes fatores.

2.3.2.1. Temperatura

Normalmente, com a elevação da temperatura há uma redução na adsorção, o que se deve, em parte, às moléculas adsorvidas terem maiores energias vibracionais, sendo, conseqüentemente e provavelmente, desorvidas da superfície. Contudo, deve-se considerar que alguns sistemas podem ter esta capacidade elevada (Cooney, 1999).

2.3.2.2. Natureza do solvente (adsortivo)

Tendo em vista que a principal função do solvente (adsortivo) é participar da formação da interface, a influência deste componente tem um efeito bastante relevante, não podendo o mesmo competir com a superfície do sólido em atrair o soluto. A título de informação, tem-se que a adsorção de um soluto orgânico presente em um solvente orgânico é muito menor do que quando o mesmo está presente em solução aquosa (Cooney, 1999).

A taxa de adsorção é determinada, principalmente, pela tensão interfacial sólido-líquido e, sendo esta uma medida difícil de ser obtida, normalmente faz-se uma aproximação deste valor à tensão superficial do líquido com o ar (Robert, 1989). Neste trabalho, este efeito torna-se irrelevante, uma vez que, em todos os experimentos a água foi utilizada como solvente.

2.3.2.3. pH da solução

O efeito do pH da solução é extremamente importante quando as espécies a serem adsorvidas são capazes de sofrer ionização no pH prevalecente, o que dificulta o processo de adsorção.

2.3.2.4. Velocidade de adsorção

Embora a adsorção física de gases ou vapores sobre adsorventes sólidos seja extremamente rápida, a adsorção em fase líquida ocorre de maneira bem mais lenta. A viscosidade da solução é um fator ativo sobre a velocidade de adsorção, sendo possível que, diminuindo a viscosidade por aquecimento, haja um aumento na velocidade. Esta é uma das grandes razões pelo qual a descoloração de soluções viscosas (óleos, xaropes, etc.) por adsorventes sólidos deve ser efetuada a temperaturas elevadas (Robert, 1989). Levando em consideração que o aumento da temperatura não afetará as propriedades destas soluções.

2.3.2.5. Natureza do adsorvente

Tendo em vista que a substância a ser adsorvida deve mover-se dentro do adsorvente, que pode apresentar uma certa viscosidade, o adsorvente a ser utilizado em fase líquida deve ter, em geral, características diferentes daqueles que são utilizados em processos em fase gasosa.

Nos adsorventes empregados em processos onde a fase fluida é um gás, uma elevada capacidade de adsorção está ligada a uma superfície interna bastante desenvolvida. O diâmetro dos capilares que produzem esta área deve ter abertura suficiente para permitir a penetração das moléculas do adsorbato.

Quando os adsorventes trabalham em processos em meio líquido, sofrem inicialmente ação na superfície externa. A superfície interna destes sólidos deve ser acessível através de poros ou capilares com diâmetros superiores aos necessários para uma adsorção rápida de gás. A difusão do adsorbato em direção à superfície interna opera-se lentamente no solvente e deve ser ainda mais lenta dentro dos capilares menores (Robert, 1989).

2.3.2.6. Estrutura do poro

A estrutura do poro é importante devido ao seu diâmetro, que pode agir como agente controlador no processo de adsorção, permitindo que partículas de diâmetros menores possam penetrar no interior do sólido e excluindo aquelas com diâmetro superior.

2.3.2.7. Área superficial do adsorvente

Normalmente, imaginamos que a quantidade de adsorbato que pode ser adsorvida é diretamente proporcional a área superficial interna, o que nem sempre é verdade. Deve-se ter em mente que a medida da área superficial é normalmente obtida através da quantidade de N₂ (gás nitrogênio), que é uma molécula pequena, que pode ser adsorvida a -196 °C (ponto de ebulição do N₂). Quando o processo visa a adsorção de uma molécula maior, grande parte desta área superficial interna torna-se inacessível.

A superfície de alguns adsorventes e, portanto, suas capacidades adsorptivas podem ser alteradas se algumas espécies são adsorvidas ou se alguns tratamentos são efetuados visando modificar drasticamente suas propriedades e carga superficial (Cooney, 1999).

2.3.3. Adsorventes

Uma das etapas do desenvolvimento de um processo de separação por adsorção é a escolha do adsorvente adequado ao processo em estudo. Para alcançar um alto grau de adsorção um adsorvente deve ter uma alta área específica, a qual implica em uma estrutura altamente porosa, com microporos.

Segundo Guerasimov *et al.* (1977) o adsorvente pode extrair mais o adsorbato quanto mais desenvolvida for sua superfície. A superfície que corresponde a 1g de adsorvente é denominada *superfície específica*, sendo esta grandeza normalmente medida em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os adsorventes ativos, ou seja, os que têm capacidade de adsorção elevada por modificações na superfície, possuem superfície específica bastante elevada.

Muitos sólidos têm a capacidade de adsorver espécies de gases e líquidos. Entretanto, poucos possuem seletividade e poder suficiente para torná-los adsorventes comerciais. Uma grande *área superficial específica* (área por unidade de volume) é atingida por técnicas de produção de adsorventes que resultam em sólidos com uma estrutura microporosa (Seader e Henley, 1998).

As propriedades adsorptivas dependem da natureza da superfície sólida e do tamanho e distribuição do poro. Adsorventes típicos comerciais podem ser adquiridos em forma de grânulos, esféricos, pellets cilíndricos, flocos e/ou pós, de tamanho variando de 50 μm a 1,2 cm, com áreas superficiais específicas de 300 a 1200 m^2/g (Seader e Henley, 1998).

Esta divisão é um pouco arbitrária levando-se em consideração que o tamanho do poro é relativo ao tamanho da molécula do adsorbato a ser adsorvida. Pela definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), o microporo tem menos de 20 Å (2,0 nm), um mesoporo tem de 20 a 500 Å e um macroporo é maior que 500 Å (50 nm).

Nos *microporos* (poros que são ligeiramente maiores do que a molécula de adsorbato) a molécula nunca escapa do campo de forças da superfície sólida, mesmo quando está no centro do poro; desta forma considera-se que todas as moléculas encontram-se na fase adsorvida.

Os *mesoporos* contribuem para a capacidade adsorptiva, porém seu principal papel é como canais para fornecer acesso aos microporos menores. A difusão nos mesoporos pode ocorrer por muitos mecanismos diferentes.

Os *macroporos* pouco contribuem para a capacidade adsorptiva. Seu principal papel é facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio propriamente dito. Seu papel é análogo ao de “auto-estradas”, permitindo que as moléculas de adsorbato se

difundam mais longe dentro da partícula, com um mínimo de resistência difusional (Ruthven, 1991).

Nos adsorventes cristalinos (zeólitas e análogos de zeólitas) as dimensões dos microporos são determinadas pela estrutura da rede cristalina, não havendo distribuição no tamanho do microporo. Embora estruturalmente bem diferentes dos adsorventes cristalinos, as peneiras moleculares de carbono também têm uma estreita distribuição do tamanho do poro.

Adsorventes tais como, a sílica gel e a alumina ativada, são produzidos através da precipitação de partículas coloidais, seguida pela desidratação. Adsorventes carbono são obtidos pela queima controlada de materiais carbonáceos, tais como, lignito e concha de coco. Estes procedimentos geralmente permitem uma distribuição do tamanho do poro bastante vasta.

2.3.3.1. Adsorventes amorfos

Os adsorventes amorfos (sílica gel, alumina ativada e carvão ativado) têm, normalmente, áreas específicas em torno de 200 – 1000 m²/g, porém, para alguns carvões ativados, valores mais elevados têm sido alcançados (~1500 m²/g). Os carvões ativados com área específica muito elevada tendem a perder força física, o que limita sua utilização em muitas aplicações práticas.

A distribuição do tamanho do poro, em um adsorvente amorfo típico, pode ser muito vasta, medindo de poucos nanômetros a até um micrômetro. Segundo Sun e Shi (1998) o carvão ativo é um material poroso com uma extensa área superficial e adsorção intrínseca para muitos produtos químicos.

2.3.3.2. Adsorventes cristalinos

Nos adsorventes cristalinos, como zeólitas e análogos de zeólitas, as dimensões dos microporos são determinadas pela estrutura cristalina, não havendo, desta forma, distribuição de tamanho de poro (Ruthven, 1991). Segundo Cavalcante Jr. (1998) de acordo com o avanço das técnicas de síntese de novos materiais, adsorventes com estrutura cristalina cada vez mais ordenada e uniforme têm sido obtidos. Estes sólidos proporcionam uma adsorção seletiva por proporcionarem a retenção ou exclusão de determinadas substâncias a nível molecular.

2.3.3.3. Dessecantes

Um dessecante sólido é, simplesmente, um adsorvente que tem uma alta afinidade e capacidade de adsorção de umidade, de forma que, pode ser usado para a adsorção seletiva de umidade de um fluxo de gás ou líquido. Os principais requisitos para um dessecante eficiente são, conseqüentemente, uma superfície altamente polar e uma área específica elevada (poros pequenos). Os dessecantes mais utilizados são a sílica gel, a alumina ativada e as zeólitas ricas em alumínio.

2.3.4. Adsorventes mais utilizados industrialmente

Segundo Gomide (1988) para que um adsorvente seja comercialmente importante, ele deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial. A seguir são apresentados alguns adsorventes de uso industrial.

2.3.4.1. Carvão Ativado

O carvão ativo foi um dos primeiros adsorventes usados em grande escala. É, normalmente, produzido através da decomposição térmica de materiais carbonáceos (osso, carvão, casca de coco, etc.). O carvão resultante ou é ativo ou pode ser ativado por um agente oxidante, como vapor, ar, ou CO₂, a elevadas temperaturas (700-1100° C) (Ruthven, 1984). O carvão ativado, por ser uma substância essencialmente não polar, apresenta uma grande afinidade por substâncias de caráter orgânico, por este motivo é amplamente usado na adsorção de orgânicos para purificação de água, no branqueamento de soluções de açúcar e em sistemas para recuperação de solventes (Coulson & Richardson, 1982). Na indústria do petróleo, o carvão ativado é usado com maior eficiência para clarificar e remover impurezas em suspensão (Kalichevsky e Kobe, 1958).

2.3.4.2. Sílica-gel

A sílica-gel é um produto granular, amorfo, duro e de grande porosidade que é obtido através da precipitação da sílica, pode ser representado como SiO₂•nH₂O. O tamanho dos poros e da partícula depende do processo de síntese. Durante o processo de secagem, as

partículas aglomeram-se para formar uma estrutura microporosa, onde o tamanho do poro é determinado principalmente pelo tamanho das micropartículas originais (Cavalcante Jr., 1998; Gomide, 1988; Ruthven, 1991).

Tem maior afinidade para adsorver moléculas polares do que apolares, em razão desta seletividade por aromáticos, a sílica-gel já foi usada na separação de parafínicos e naftênicos no processo conhecido como *Arosorb* (Marca registrada da Universal Oil Products), sua maior aplicação é como dessecante (Ruthven, 1984) na remoção de umidade de correntes gasosas, purificação de gases, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, refino de produtos destilados de petróleo e recuperação de vapores de solventes orgânicos (Cavalcante Jr., 1998; Gomide, 1988).

2.3.4.3. Alumina Ativada

A alumina ativada é um adsorvente poroso, apresenta boa resistência, obtido normalmente a partir da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou do monohidrato por desidratação e cristalização a elevadas temperaturas (Ruthven, 1984). Também apresenta afinidade por compostos orgânicos e é de natureza anfótera. Sua maior aplicação está na desidratação de correntes gasosas, de líquidas e é usada na dessulfurização de derivados de petróleo, apresentando um rendimento superior ao da terra *fuller* (Kalichevsky e Kobe, 1958). Em aplicações específicas, é usada na remoção de contaminantes de correntes líquidas (Cavalcante Jr., 1988).

2.3.4.4. Peneiras moleculares

Peneiras moleculares são materiais com estruturas cristalinas com tamanho de poro bem definido e da ordem de grandeza molecular. Por muito tempo os termos peneira molecular e zeólita foram sinônimos (Cavalcante Jr., 1998).

Os carvões ativados apresentam, geralmente, pequena seletividade em processos de adsorção que envolvem moléculas de tamanhos diferentes. Através de procedimentos especiais de ativação, torna-se possível preparar adsorventes carbonáceos com pequena distribuição do tamanho dos microporos e que se comportam, devido a este fator, como peneiras moleculares (Ruthven, 1991).

Segundo Cavalcante Jr *et al.* (2000) as peneiras moleculares aluminofosfato representam a primeira classe de materiais óxidos livres de sílica. Muitos destes materiais

exibem propriedades semelhantes as das zeólitas, podendo ser utilizadas como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores em muitos processos químicos.

As principais vantagens das peneiras moleculares aluminofosfatadas, quando comparadas com outros suportes, são relacionadas à possibilidade de fazer variar as seguintes propriedades físico-químicas: tamanho e forma dos poros, dimensões do sistema poroso, presença ou ausência de cavidades, propriedades dos sítios ácidos, propriedades superficiais, volume de vazios e composição da estrutura. Estes autores sintetizaram os cristais de $\text{AlPO}_4 - 11$ pelo método hidrotérmico visando remover p-xileno e o-xileno.

2.3.4.5. Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que possuem uma estrutura tridimensional relativamente aberta com cavidades e canais interconectados em uma rede formada por SiO_2 e Al_2O_3 tetraédrico, unidos entre si por átomos de oxigênio. Sua fórmula geral é dada por:



Onde: $\text{M} \Rightarrow$ cátion de metal alcalino ou alcalino terroso

$n \Rightarrow$ valência do cátion

x e $y \Rightarrow$ números inteiros

$x + y \Rightarrow$ número total de tetraedros na cela unitária da zeólita

$m \Rightarrow$ número de moléculas de água

As zeólitas podem ser encontradas na natureza associadas a outros minerais ou podem ser sintetizadas, o que garante uma maior pureza e uniformidade da rede cristalina (Cavalcante Jr., 1998; Ruthven, 1984; Schwartzman, 1997; Rupp *et al.*, 1997).

Nas zeólitas naturais o cátion M é frequentemente o sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Nas sintéticas existe uma grande variedade de cátions (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , La^{+3} , etc.).

2.3.4.6. Terra-fuller

É uma argila natural, composta de silicato de alumínio hidratado e argilominerais como a atapulgita e a montmorilonita, semiplástica quando úmida e bastante dura quando seca, e em seu estado natural possui de 40 a 60% de água livre. Normalmente, as argilas são de difícil regeneração, sendo, em geral, queimadas ou descartadas em aterros sanitários.

Audeh e Yan (1978) mostraram que as argilas podem ser novamente utilizadas no tratamento de frações de petróleo através da reativação ácida.

Este adsorvente é utilizado em processos industriais para o branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais, animais e no branqueamento de graxas e gorduras. A indústria do petróleo consome quase toda a produção mundial, pois, após o tratamento com terra fuller, seus produtos tornam-se límpidos e de melhores qualidades (Gomide, 1988).

2.3.4.7. Bauxita

Este mineral consiste, principalmente, de óxido de alumínio hidratado. É comercializada com o nome de Porocel e é usada para clarificar, remover compostos de enxofre e oxigênio, como o ácido naftênico, dos produtos de petróleo. Mostra uma eficiência superior ao da terra *fuller* e apresenta maior capacidade de regeneração.

2.3.4.8. Argilas ativadas

Segundo Gomide (1988) algumas argilas, como a bentonita, fornecem adsorventes com capacidades superiores às da terra fuller, em termos de área superficial e de sítios ativos, quando tratadas com ácidos clorídrico ou sulfúrico. Após o tratamento, a argila deve ser filtrada, lavada, seca e moída até um tamanho entre 2 e 5 mm. É utilizada no branqueamento de produtos de petróleo.

Dentre as argilas ativadas encontra-se a vermiculita que tem mostrado ser um bom adsorvente no tratamento de águas contaminadas com petróleo. Estudos realizados por Pinto (1994) e Martins (1992a e 1992b) afirmaram o poder de adsorção da vermiculita nestes sistemas. A partir destes estudos, a vermiculita expandida e hidrofobizada foi selecionada para ser utilizada como adsorvente neste trabalho e será tratada de forma mais detalhada a seguir. No processo de hidrofobização, o agente hidrofobizante utilizado foi a cera de carnaúba (coletor) e um enfoque maior está apresentado no final deste capítulo.

2.3.4.9. Vermiculita

Sua origem está nas rochas ígneas, principalmente naquelas onde o feldspato é predominante, como o granito e sienito. Também pode ser encontrada em grandes folhas nos diques de pegmatito e em muitas lavas felsíticas e pórfiros, em alguns gnaisses e xistos,

associada muitas vezes, com a muscovita e menos comum nas rochas ferro-magnesianas (Basset, 1963; Dana et. al., 1970; Ferraz, 1971; Kriegel, 1940; Moraes, 1944).

As principais fontes de vermiculita são encontradas em terrenos de topografia ondulada e montanhosa. O processo de extração é executado a céu aberto, semi ou totalmente mecanizado. O teor de vermiculita na jazida é de 10% a 15% do minério, então a vermiculita é concentrada a teores de 15% a 95% e comercializada depois de classificada em vários tamanhos (Martins, 1992b).

O mineral vermiculita (Figura 1) é um silicato composto principalmente de ferro, alumínio e cálcio. Pertencente à família das micas, ele existe em abundância no Brasil, com reservas no Piauí, Goiás, Paraíba e na Bahia. A vermiculita tem densidade baixa e apresenta forma de lâmina (lamelar). Sua principal vantagem é ser um material inorgânico e resistente a temperaturas elevadas.



Figura 1. Aspecto geral da vermiculita.

Quando aquecida a uma temperatura superior à 150° C (Moraes, 1944; Rosemburg, 1969; Martins, 2000) a vermiculita aumenta de volume, expande-se perpendicularmente (como uma sanfona) libera água, aumentando seu volume até 20 vezes. Este processo é chamado de expansão. Como a maioria dos minerais, a vermiculita é hidrofílica, ou seja, atrai moléculas de água e pode ser molhada. Poucos minerais são hidrófobos, como enxofre, grafite e carvão que quando mergulhados na água, esses minerais não molham e saem secos (Martins, 2000). Essa característica é definida pela polaridade: minerais apolares (que não apresentam pólos negativos ou positivos) são hidrofóbicos.

A obtenção da vermiculita hidrofobizada (Martins, 2000), que rejeita água, é feita com amostras expandidas do mineral. Sobre sua superfície aplica-se, sob condições especiais, uma camada de material orgânico, os chamados coletores. Este processo será apresentado com mais detalhe no final deste capítulo. O mineral resultante é capaz de atrair compostos

orgânicos, processo conhecido como adsorção. Com isso, a vermiculita hidrofobizada pode retirar da água rejeitos industriais como óleos, derivados de alcatrão e pesticidas.

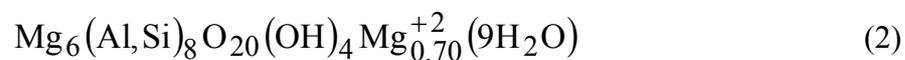
A vermiculita hidrofobizada pode também ser utilizada em casos de vazamentos de óleos, com a vantagem de ser um recurso barato e reutilizável. O mineral transformado é capaz de acumular quatro vezes o seu peso em petróleo, que pode ser recuperado através de solventes orgânicos (como o hexano) e reaproveitado em seguida (Martins, 2000).

No presente trabalho aplicou-se o processo de hidrofobização na vermiculita, como material orgânico (coletor), a cera de carnaúba.

Características da vermiculita

O argilo mineral vermiculita apresenta semelhanças estruturais com a clorita e com a montmorilonita. É constituído por unidades de silicato do tipo encontrado nas micas com deficiência de cargas negativas devido às substituições na camada tetraédrica. Os cátions interlamelares neutralizantes são geralmente magnésio, como na clorita, mas diferem desta por estarem rodeadas por água em vez de hidroxilas (Walker, 1961). Assim, a água interlamelar existe como na montmorilonita e o mineral pode expandir, isto é, a quantidade de água interlamelar ou de substâncias polares é variável bem como o espaçamento basal ao longo do eixo c, que está apresentado no Anexo 1 (Ernest, 1969; Luis, 1982; Vlack e Lawrence, 1970). Portanto, a água interlamelar, quando retirada pelo aquecimento rápido, faz com que o argilomineral se expanda e, conseqüentemente, produza uma melhoria em uma das suas propriedades físicas, a área superficial.

A fórmula da cela unitária de uma macrovermiculita trioctaédrica é, aproximadamente:



As três posições octaédricas não costumam estar totalmente preenchidas e, também o magnésio octoédrico pode estar substituído parcialmente por Fe^{+3} , Fe^{+2} e Al^{+3} . A capacidade de troca de cátions (CTC) é elevada, estando na faixa de 110 a 180 meq/100g de vermiculita (Ferraz, 1971; Kriegel, 1940; Luis, 1982; Martins e Fernandes, 1992a; Martins, 1992b; Rosemburg, 1969; Santos, 1975). Suas principais características são (Ferraz, 1971):

- Dureza de 1,50;
- Peso específico variando de 2,3 a 2,5 g/cm³;
- Cor brilho, variando de castanha, amarelo-ouro ou verde, amarelo-bronze;
- Clivagem perfeita (001), e fraturas em lâminas flexíveis, não-elásticas;
- Hábitos é tabular, lamelar e escamoso;
- Ensaio prognóstico em via-úmida sofre decomposição pelo H₂SO₄.

Durante o aquecimento da vermiculita entre 750-850°C, acontece uma modificação na sua estrutura, onde se verifica a formação da enstatita. Sabe-se que, durante o aquecimento ocorre a esfoliação que dá a impressão de ser uma simples desintegração mecânica, ao longo da partícula, durante a formação do vapor, deixando a vermiculita com uma resistência mecânica menor quando estes limites de temperatura são ultrapassados (Gruner, 1934; Santos, 1975).

Principais usos da vermiculita

As principais aplicações da vermiculita estão na agricultura (como alimentação animal, fertilizante, pesticidas), na construção (como concreto isolante, isolante térmico e acústico), na horticultura (como germinador de semente, semeador), na indústria (usada na filtração, dispersão, adsorvente, isolante de temperaturas altas e baixas).

De acordo com Ferraz (1971) e Rosemburg (1972) os principais usos industriais da vermiculita no Brasil são: cortiça mineral para isolantes térmicos; revestimento, isolante térmico para tubulações industriais; massa para conexões de tubos isolantes; argamassa para pré-fabricação de tijolos; placas e blocos refratários isolantes; argamassa para isolantes acústicos; isolantes acústicos e térmicos para aplicação por pistola pneumática; agregados leves e ultraleves; filtros para máscara de proteção, para fins industriais; substituto total ou parcial do solo agrícola, como condicionador e retentor de água; para produção em grande escala e substituto do solo em vasos de mudas de plantas. Outras aplicações na piscicultura, como isolante térmico dos tanques de criação de peixes e em embalagens de produtos sensíveis ao choque mecânico (Rosemburg, 1969; Santos, 1975).

O trabalho de Fulkerson (1972) lista, os principais usos para vermiculita esfoliada: isolante térmico à base de carbono pirolizado; barbotina de vermiculita para isolamento térmico de canalizações de vapor; adsorvente para purificação de águas residuais ricas em sais dissolvidos; remoção de camadas poluentes do petróleo na superfície de águas oceânicas; conjugados: vermiculita esfoliada mais fertilizantes fundidos para fins agrícolas.

Estatística da vermiculita

As reservas mundiais de vermiculita totalizam 217.700.000 toneladas em 2000 e o Brasil contribui com 8,13% do total (17.700.000 toneladas), (Sumário Mineral, 2000). Considerando-se as potencialidades atuais, há um número elevado de reservas de vermiculita para um longo período de produção, sem que seja necessária a dependência externa (Anuário Mineral Brasileiro, 2000), tornando-se tecnicamente viável qualquer projeto no setor. Os fatores econômicos que influenciam nos preços das argilas variam com a forma comercializada, o tipo da argila, a quantidade e o seu uso final previsto para o qual foi processada. No Anexo 2 estão apresentados os dados estatísticos da vermiculita.

As reservas brasileiras (medidas e indicadas) estão localizadas nos estados de Goiás (9,0 milhões de toneladas), Bahia (3,3 milhões de toneladas), Piauí (2,7 milhões de toneladas), Paraná (106 mil toneladas) e Minas Gerais (3,9 mil toneladas). O interesse pelo mineral tem aumentado, no decorrer dos anos, dado ao constante aumento dos pedidos de pesquisas protocolizadas no Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Vários são os estados do Brasil onde pesquisas estão sendo realizadas, como: Ceará, Maranhão, Pernambuco, Paraíba, Rio de Janeiro e São Paulo, além dos que já possui reservas oficialmente aprovadas (Anuário Mineral Brasileiro, 1989; Sumário Mineral, 1990).

2.3.5. Equilíbrio de adsorção

Experimentalmente, um sistema adsortivo-adsorvente é dito em equilíbrio quando não há variação nem na concentração da fase fluida e nem na concentração do adsorbato, sob condições definidas. Este equilíbrio de fases pode ser representado por isotermas (curvas à temperatura constante que relacionam os dados entre a concentração do adsorbato e a massa do adsorvente), ou por equações. A seguir são apresentados alguns modelos utilizados para apresentar o equilíbrio de adsorção monocomponente.

2.3.5.1. Obtenção de dados de equilíbrio em laboratório

Para se projetar uma unidade comercial ou obter informações sobre um determinado adsorvente, ensaios de equilíbrio em laboratório devem ser realizados. Dependendo dos dados que se deseja obter, podem ser realizados ensaios em leito fixo ou em banho finito.

Ensaio em coluna (leito fixo)

As operações onde a mistura fluida a ser tratada passa através de um leito estacionário de adsorvente são mais econômicas do que aquelas em estado não estacionário onde o transporte contínuo das partículas sólidas requer um alto custo (Treybal, 1984). No leito fixo, o adsorvente deve ser substituído ou regenerado, periodicamente, à medida que este for saturando. A capacidade de adsorção do leito é estimada através de curvas denominadas *curvas de ruptura* (breakthrough).

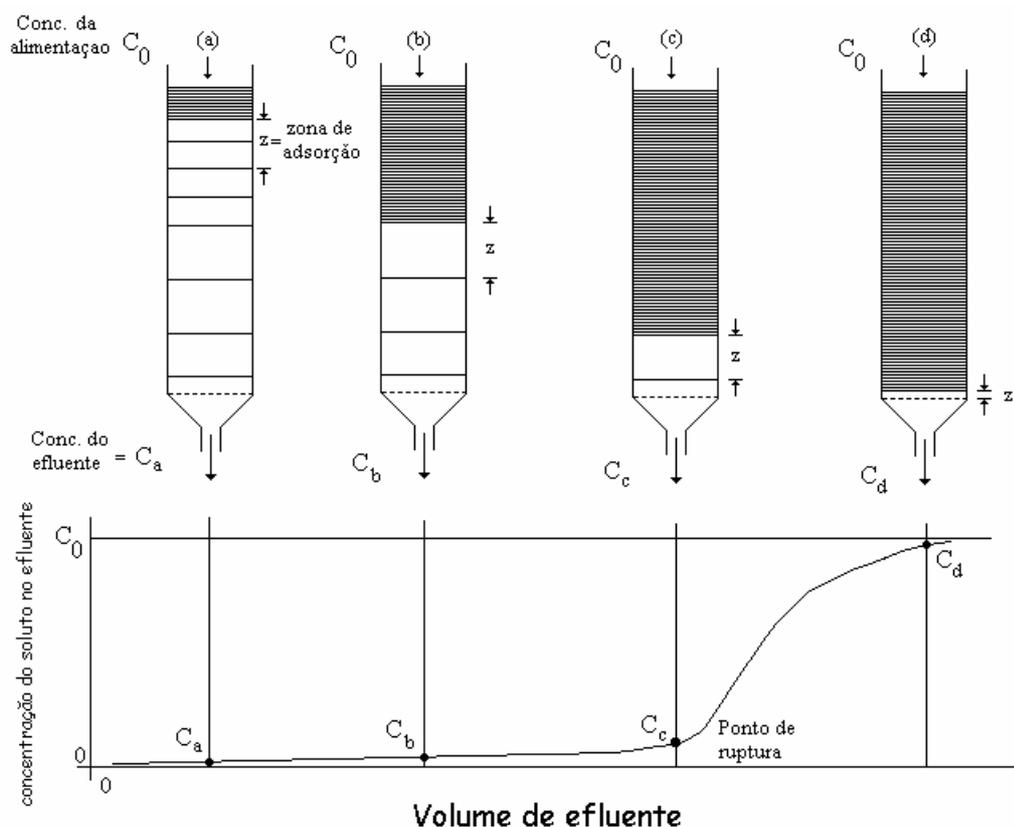


Figura 2. Curva de adsorção.

Considere uma solução binária (gasosa ou líquida) que contém um soluto a uma concentração C_0 . O fluido passará continuamente no sentido descendente através de um leito de adsorvente relativamente profundo, inicialmente livre do adsorbato.

A camada superior da coluna, em contato com a solução concentrada, primeiramente adsorve soluto de maneira rápida e efetiva, e a pequena quantidade de soluto que permanece na solução é totalmente removida pelas camadas inferiores do leito. O efluente no final do leito é praticamente livre de soluto, e apresenta uma concentração C_a (Figura 2).

A distribuição do adsorbato no leito sólido é indicada na parte superior da Figura 2, em *a*, onde a densidade relativa, de linhas horizontais no leito, significa a indicação da concentração relativa do adsorbato.

A camada superior do leito é praticamente saturada, e a maior parte da adsorção ocorre sobre uma zona de adsorção relativamente estreita, na qual a concentração muda rapidamente. Se a solução continua a fluir, a zona de adsorção se move para baixo como uma onda, a uma taxa mais baixa do que a velocidade linear do fluido através do leito. Posteriormente, como indicado em *b*, aproximadamente metade do leito é saturada com soluto, mas a concentração do efluente é ainda substancialmente nula, ou seja, $C_b = 0$.

Em *c*, a parte mais baixa da zona de adsorção acaba de alcançar o fundo do leito, e a concentração de soluto no efluente pela primeira vez eleva-se rapidamente para um valor apreciável C_c . Diz-se que o sistema atingiu o *ponto de ruptura*.

A concentração do soluto no efluente sobe rapidamente se a zona de adsorção passar no final do leito e, em *d*, atingiu substancialmente o valor inicial C_0 . A parte da curva de concentração do efluente entre as posições *c* e *d* é denominada *curva de abertura*. A região onde grande parte das mudanças na concentração ocorre é chamada de zona de transferência de massa, e os limites são freqüentemente tomados como valores de C/C_0 de 0,05 até 0,95. Se a solução continua a fluir, pequena adsorção adicional ocorre, já que o leito está praticamente em total equilíbrio com a solução de alimentação.

O momento do aparecimento da curva de abertura e sua forma influenciam muito no método de operação de um adsorvedor de leito fixo. As curvas de abertura, geralmente, têm forma de *S*, podem ser achatadas ou terem forma de degraus e, em alguns casos, podem ser deformadas. Se o processo de adsorção for infinitamente rápido, na parte inferior da Figura 2, a curva de abertura será uma linha vertical reta. A taxa real e o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação, e o comprimento do leito adsorvente (particularmente, para uma concentração de soluto na alimentação alta) contribuem para a forma da curva produzida (Treybal, 1984).

Segundo Marra Júnior (1991) o método de análise das curvas “breakthrougt” baseia-se em balanços materiais globais. O cálculo das áreas sob a curva pode ser usado para a determinação da capacidade do leito, capacidade não utilizada, volume estequiométrico e velocidade média do frente (leito saturado).

Ensaio em banho finito

Na técnica do banho finito, uma massa conhecida do adsorvente (W) é adicionada a um certo volume (V) de solução de soluto com uma concentração (C_0) sob agitação durante um certo tempo de contato e a uma dada temperatura. A queda da concentração do adsorbato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido (Cavalcante Jr., 1998).

Diz-se que o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorbato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, ou seja, quando não ocorre mais a transferência. A concentração final de soluto na solução é C_e e a massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente é q (Cooney, 1999).

Supondo que o inerte não é adsorvido, um balanço de massa simples, entre as condições iniciais e finais, fornece o ponto de equilíbrio para um sistema, em uma determinada temperatura. Em termos matemáticos, tem-se:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (3)$$

Vários experimentos realizados com variação da concentração da solução ou da massa de adsorvente, a uma temperatura constante, onde o gráfico da quantidade de soluto sobre o adsorvente (q) versus a concentração (C_e) ou relação de pressão (p/p_0) no fluido pode ser obtido, é denominada *Isoterma de Adsorção*.

2.3.5.2. Classificação das isotermas

A partir de observações experimentais dos vários tipos de isotermas, Brunauer *et al.* (1940) classificaram as isotermas de equilíbrio de adsorção em cinco diferentes tipos (Figura 3). Devido ao fato de que com o aumento da concentração os efeitos da competição para os sítios da superfície, a interação entre as moléculas adsorvidas torna-se importante e a forma da isoterma torna-se mais complexa. Baseados neste trabalho a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classificou as isotermas de adsorção para o equilíbrio gás-sólido, como mostrado na Figura 3.

Apenas os sistemas gás-sólido proporcionam exemplos de todas as formas e mesmo assim nem todas ocorrem freqüentemente (Shaw, 1975). Não é possível prever a forma de uma isoterma para um dado sistema, mas verificou-se que algumas formas estão muitas vezes

associadas com propriedades especiais do sorvente ou do sorvato (Coulson & Richardson, 1982).

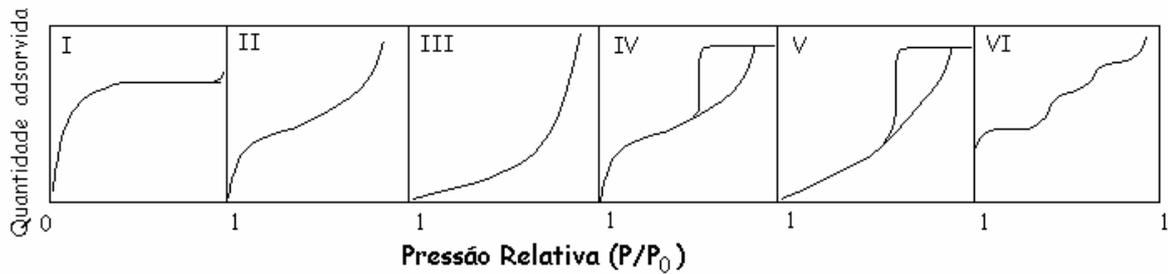


Figura 3. Classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção gás-sólido pela IUPAC (Aranovich e Domohue, 1998).

As isotermas do **tipo I** são características de sistemas compostos de adsorventes microporosos, onde o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorbato. Nestes sistemas ocorre a formação de uma monocamada completa, devido ao limite de saturação definido pelo completo preenchimento dos microporos dos adsorventes que fazem parte destes sistemas.

As isotermas do **tipo II** são típicas de adsorventes macroporosos ou não porosos. Brunauer *et al.* (1938) concluíram que até o ponto de inflexão está representada a região em que a monocamada está completa, a partir desta região inicia-se a adsorção em multicamadas (com a elevação da pressão relativa).

As isotermas do **tipo III** também são verificadas em adsorventes que apresentam grande variação no tamanho dos poros, mas a sua principal característica é a forte interação existente entre as moléculas do adsorbato e a camada adsorvida que é maior do que a interação deste com a superfície do adsorvente.

A quantidade adsorvida, assim como no tipo II, tende para ∞ quando p/p_0 (pressão relativa) $\rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.

As isotermas do **tipo IV**, assim como as do **tipo V**, são caracterizadas pelo fenômeno da histerese, ou seja, a curva de dessorção apresenta um valor da quantidade adsorvida menor do que a curva da adsorção para um mesmo valor de pressão relativa em equilíbrio, numa situação típica de irreversibilidade termodinâmica. Este fenômeno está associado a condensação capilar de adsorventes mesoporosos. As isotermas do tipo IV se assemelham com as do tipo II. Quando a pressão relativa é baixa, observa-se a formação de mono e multicamadas, o aumento da pressão relativa leva à saturação do adsorvente. As do tipo IV

são raras. No início comportam-se como as do tipo III, sendo as interações sorbato-sorbato mais importantes que as interações adsorvente-adsorbato.

Na isoterma do **tipo VI** sugere-se a formação de multicamadas, onde cada degrau representa uma camada. Estas isotermas são observadas em adsorventes com superfície uniforme não porosa (Azevêdo, 1993).

2.3.5.3. Equações das isotermas

Várias tentativas foram feitas no sentido de desenvolver expressões matemáticas a partir dos mecanismos de adsorção propostos, e que se adaptassem às diferentes isotermas experimentais. As três equações de isotermas usadas com mais frequência são as equações de Langmuir, de Freundlich, e de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

2.3.5.3.1. Modelo de Langmuir

Para descrever a adsorção em monocamada (isotermas do tipo I), um dos modelos mais simples é o proposto por Langmuir em 1915.

A isoterma de Langmuir se baseia nas seguintes suposições características (Atkins, 1994; Cooney, 1999):

- 1- Ocorre apenas adsorção monomolecular, ou seja, cada sítio pode abrigar apenas uma única molécula (cobertura monocamada);
- 2- A adsorção é localizada (as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida);
- 3- A energia de adsorção (a força de ligação gerada entre a superfície e as moléculas de adsorbato) é igual para todos os sítios, ou seja, todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- 4- Não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Devido o número de sítios por unidade de peso ser fixo, a adsorção pode ocorrer até que a condição de equilíbrio seja atingida. Isto geralmente corresponde à condição de uma completa cobertura monocamada das espécies adsorvidas sobre a superfície do sólido.

Se a taxa de adsorção é suposta proporcional a concentração de soluto no fluido (C_e) e a fração de área superficial do adsorvente que está desocupada é $(1 - \theta)$, onde θ corresponde a fração de superfície coberta (cobertura superficial), temos:

$$\text{Taxa de adsorção} = K C_e (1 - \theta) \quad (4)$$

Onde K é uma constante. A suposição de homogeneidade dos sítios de superfície significa que K tem o mesmo valor para todos os sítios. O fato de somente uma camada monomolecular adsorvida significa que a taxa de adsorção é proporcional a $(1 - \theta)$, ou seja, a adsorção deve terminar quando $\theta = 1$.

A taxa de dessorção é suposta como proporcional à quantidade de soluto sobre a superfície, conseqüentemente:

$$\text{Taxa de dessorção} = K' \theta \quad (5)$$

Onde K' é outra constante. Equacionando as duas taxas dadas, obtemos:

$$K C_e (1 - \theta) = K' \theta \quad (6)$$

Onde $b = K / K'$ (constante relacionada com a energia de adsorção soluto-superfície adsorvente). É preferível, usualmente, trabalhar em termos de quantidade de adsorção q (quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente), pode-se escrever:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \Rightarrow q = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (7)$$

Onde q_m é a capacidade máxima que pode ser atingida. Fisicamente, representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície quando uma completa cobertura monocamada é atingida.

A isoterma de Langmuir na forma adimensional pode ser escrita como:

$$Y = \frac{x}{r + (1 - r)x} \quad (8)$$

Onde: x corresponde a razão entre C_e e C_{ref} (concentração máxima na fase fluida) e Y é igual a razão entre q_e e q_m (concentração máxima na fase sólida) e r é denominado *fator de separação*, sendo definido como:

$$r = \left[\frac{x(I-Y)}{Y(I-x)} \right] \quad (9)$$

Para a isoterma de Langmuir este valor pode ser definido como:

$$r = \frac{I}{I + b C_0} \quad (10)$$

Onde C_0 é a concentração inicial da solução e b é a constante de Langmuir.

A forma da isoterma é indicada pelo parâmetro r Tabela 5 (Ngha e Liang, 1999).

Tabela 5. Forma da isoterma de acordo com o fator de separação.

Valor do r	Tipo de isoterma
$r = 0$	<i>irreversível</i>
$r = 1$	<i>linear</i>
$r > 1$	<i>desfavorável</i>
$0 < r < 1$	<i>favorável</i>

2.3.5.3.2. Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. É, freqüentemente, a melhor representação teórica para os dados obtidos experimentalmente para adsorção em fase líquida, dada por:

$$q = K C_e^{1/n} \quad (11)$$

Onde q é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente, C_e é a concentração de equilíbrio (concentração final do soluto na solução), K e n são constantes, n é, geralmente, maior que 1.

Uma forma linear dessa equação pode ser descrita como segue:

$$\ln q = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (12)$$

Construindo o diagrama de $\ln q$ versus $\ln C_e$, pode-se determinar os valores de n e K a partir do coeficiente angular (n) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas (K).

Araújo (1996) comenta que este é um modelo muito citado na literatura relativa ao tratamento de frações de petróleo.

2.3.5.3.3. Modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller)

Na adsorção física as forças operantes são semelhantes às que se manifestam na liquefação (isto é, forças de van der Waals). Por isso, a adsorção física (mesmo em superfícies planas e convexas) não se limita à formação de uma camada monomolecular, mas pode continuar até que uma camada multimolecular de líquido cubra a superfície do adsorvente.

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller é uma ampliação do tratamento de Langmuir, para englobar também a adsorção de multicamadas sobre superfícies sólidas não porosas. A equação BET é derivada considerando o equilíbrio entre velocidades de evaporação e condensação para as várias camadas moleculares adsorvidas; para simplificar, baseia-se na suposição de que um calor de adsorção característico ΔH_1 é válido para a primeira camada monomolecular, ao passo que o calor de liquefação ΔH_L , do vapor em questão, é aplicado à segunda camada molecular, e as subseqüentes.

A seguir é apresentada a equação que representa a isoterma de equilíbrio BET:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{V}{V_{mon}} = \frac{c z}{(1-z) \cdot [1 - (1-c) \cdot z]} \quad \text{com} \quad z = \frac{p}{p_0} \quad (13)$$

Onde: V é o volume adsorvido a uma pressão p , q_m representa a cobertura da primeira camada, p_0 é a pressão de saturação do sorbato na temperatura do sistema, V_{mon} é o volume correspondente a cobertura monocamada e c é uma constante que é grande quando a entalpia

de dessorção para uma monocamada é grande comparada com a entalpia de vaporização do adsorbato líquido.

A isoterma de BET eleva-se indefinidamente se a pressão aumenta porque não há limite para a quantidade de material que pode condensar quando a cobertura multicamada ocorrer.

O objetivo principal da equação BET é descrever as isotermas do tipo II. Além disso, a pressões baixas a equação se simplifica à equação de Langmuir; e chega-se a isotermas do tipo III em circunstâncias pouco comuns: quando a adsorção de uma monocamada for menos exotérmica que a liquefação, isto é, $c < 1$.

A equação de BET na forma linearizada é dada por:

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{c V_{mon}} + \frac{(c-1)z}{c V_{mon}} \quad (14)$$

Se for traçada uma curva de $\frac{z}{(1-z)V}$ versus z obtemos uma linha reta onde a declividade é $\frac{(c-1)}{c V_{mon}}$ e o ponto de interseção com o eixo das ordenadas fornece $c V_{mon}$. Conhecendo o valor de V_{mon} a superfície do sólido pode ser calculada através da expressão:

$$S = \frac{V_{mon} \cdot a \cdot N}{M} \quad (15)$$

Onde: a é a área de uma molécula adsorvida, N é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$) e M é o volume molar. Como V_{mon} é expresso em cm^3 / g de adsorbente e que a superfície recoberta por uma molécula de N_2 corresponde a $15,8 \text{ \AA}$ (valor proposto em 1953), a superfície específica em m^2 / g é dada por (Atkins, 1994; Ruthven, 1984):

$$S = 4,25 V_{mon} \quad (16)$$

2.3.6. Processo de dessorção

No processo de dessorção, ou eluição, as espécies moleculares ou atômicas que estavam presas ao sólido deixam esta superfície e passam para a fase fluida ambiente. O

solvente da dessorção é o *eluente*, e o canal efluente contendo o soluto dessorvido e o solvente eluente é o *eluato*.

Teoricamente, a uma mesma temperatura, as curvas de adsorção e dessorção deveriam se sobrepor. Quando este fenômeno não ocorre, diz-se que houve uma *histerese*.

Segundo Robert (1989) o fenômeno de histerese está, geralmente, associado com a condensação capilar. A adsorção ocorre sobre as paredes dos poros até que, a partir de uma certa espessura de filme, a condensação capilar acontece. Quando o poro está preenchido a isoterma de adsorção está concluída. A dessorção deve ocorrer, evidentemente, a partir dos meniscos existentes nos poros cheios, devendo-se baixar a pressão para promover este fenômeno.

2.3.7. Coletores

Os coletores são compostos orgânicos heteropolares, ativadores de superfície, que quando adicionados à polpa se adsorvem sobre a superfície das partículas do mineral selecionado, diminuindo a energia livre da superfície, reduzindo a umectação e proporcionando condições favoráveis a aderência às bolhas de ar. A maioria dos coletores são ácidos fracos, bases, ou seus sais. São caracterizados por possuírem moléculas com dois grupos funcionais: um polar, constituindo a parte ativa, que se adsorve na superfície mineral e outro apolar, geralmente um radical hidrocarbônico, que tem forte repelência pela água e, na adsorção, direciona-se para a fase aquosa tornando a superfície mineral hidrofóbica (Figueira, 1981; Kelly *et al.*, 1982; Sutherland *et al.*, 1955). Os coletores podem ser classificados como: iônicos (aniônicos ou catiônicos) ou não-iônicos (Anônimo, 1981; Carvalho, 1992).

Coletores são substâncias orgânicas anfífilas, cujo grupo polar (representado pelo grupo funcional) permite que o íon coletor se adsorva na superfície mineral, também polar, tornando-o repelente à água. O grupo apolar, geralmente um radical hidrocarbônico, ao contrário, direciona-se para a fase aquosa, conferindo ao mineral uma hidrofobicidade que o torna, simultaneamente, aerofílico e oleofílico (Anônimo, 1981). Estes tipos de coletores são muito usados na flotação, onde a separação de espécies minerais diferentes depende da “molhabilidade” relativa das superfícies dos sólidos envolvidos (Aplan, 1980).

2.3.7.1. Coletores não-iônicos

Em geral, são hidrocarbonetos líquidos apolares que não se dissociam na água. Não tem grupo polar e, portanto, não reagem com os dipolos da água. Sua ligação ao mineral não

se dá na forma de camadas adsorvidas orientadamente, já que não dispõem de grupo solidofílico (compostos com pelo menos um átomo de enxofre no grupo polar), mas por adesão à superfície mineral, eles cobrem a superfície do mineral (que, geralmente, são repelentes à água e permitindo uma firme aderência às bolhas de ar) (Figueira, 1981).

Para remover o óleo da superfície da água, um material solto consistindo de uma composição de asfalto tratado ou outro material diferente, como, por exemplo, a vermiculita esfoliada e hidrofobizada, é difundido na água, o óleo é adsorvido no material solto e o material é carregado para recuperação posterior ou para ser queimado (Fulkerson, 1972), dependendo do tipo de disposição a ser adotado.

Várias tentativas foram feitas visando transformar a vermiculita expandida em hidrofobizada. Algumas delas utilizaram como agentes hidrofobizantes os hidrocarbonetos derivados de petróleo parafínico (Martins, 1992). Outros utilizaram os agentes comumente aplicados na flotação de minérios. O maior problema encontrado nas pesquisas mencionadas é que os agentes hidrofobizantes formavam com a vermiculita ligações bastante fracas, suscetíveis de serem destruídas em ambientes ácidos ou alcalinos e a temperaturas elevadas.

A cera de carnaúba, utilizada por Pinto (1994), mostrou resultados bastante satisfatórios com relação a hidrofobização da vermiculita. Baseado nestes resultados, a vermiculita expandida e hidrofobizada com cera de carnaúba (Pinto, 1994) foi utilizada neste trabalho para os ensaios de adsorção.

2.3.7.1.1. Cera de carnaúba - agente hidrofobizante

Seu nome científico *Copernicia Cerifera* vem da palmeira da qual é extraída a cera de carnaúba que cresce ao longo de rios, vales e lagoas do nordeste brasileiro, assim como no Sri-Lanka, África e alguns países da América do Sul. Entretanto, somente no Brasil esta palmeira desenvolve a capacidade de produzir cera.

A cera de carnaúba foi descoberta por Macedo em 1810 (Brito, 1992; Macedo, 1955). As folhas da *Copernicia*, que contém a cera de carnaúba, são cortadas durante a safra, que se estende do mês de agosto a dezembro, em processo que não agride o meio ambiente nem põe em risco a integridade das palmeiras, já que apenas suas folhas são cortadas, nascendo novas folhagens na safra seguinte. O próximo passo consiste na secagem das folhas pela sua exposição ao sol, seguido do processo de "batida", de onde se obtém um fino pó. A qualidade e cor da cera são definidas pela idade das folhas utilizadas. A cera de carnaúba é extraída do pó pelo cozimento da folha e filtragem em grandes prensas de madeira (processo primitivo

utilizado por produtores do campo) ou por extratores de solvente. Em seguida, a cera é classificada e refinada, chegando à etapa final pronta para ser comercializada (Pontes).

A composição química da cera de carnaúba foi motivo de vários estudos desde sua descoberta (Murray, 1944, 1951 e 1953; Prince, 1960; Warth, 1956). O Anexo 3 mostra a composição aproximada da cera de carnaúba (Prince, 1960) e mostra a comparação dos valores encontrados por Findley e Brown (1953) e Warth (1956) e os Anexos 4 e 5 fornecem as composições dos ácidos, álcoois, glicóis e hidrocarbonetos encontrados na cera de carnaúba.



Figura 4. Cera de carnaúba de cor amarela.

A cera de carnaúba pode ser classificada de acordo com a parte da planta que foi extraída e forma de extração utilizada. O Anexo 6 mostra esta classificação para os diferentes tipos e grupos (Warth, 1956). No anexo 7 estão as propriedades das ceras que representam estes grupos (Marsel, 1950).

Os principais usos da cera de carnaúba são para as indústrias de polidores, cosméticos, têxtil, entre outras, que tem este produto como matéria-prima da maior importância pelas suas propriedades físicas e químicas (Macedo, 1955).

2.4. Tratamento de Águas produzidas

Vários são os sistemas utilizados no tratamento de águas produzidas com a finalidade de reduzir a concentração de óleo disperso para que depois essas águas possam ser descartadas no ambiente ou injetadas em poços para recuperação de petróleo. Entre eles têm-se:

Cumming *et al.* (2000) utilizaram a microfiltração através de um filtro com tamanhos de poros de 2, 5, 8 e 10 micrômetros, respectivamente. O tamanho das gotas de emulsão de óleo variou de 1-40 μm e os autores concluíram que a eficiência do filtro diminuía com o aumento do tamanho dos poros e a melhor eficiência neste processo aconteceu para diâmetros

de partículas de até 2 μm , limitando o uso desta operação no tratamento de águas contaminadas com óleo.

Oliveira *et al.* (1999) usaram a flotação por gás dissolvido onde o *n*-dodecano atuava como floculante e a remoção do óleo foi verificada na presença e ausência de um tensoativo (nonyl-fenol). Os resultados deste estudo mostraram que a flotação com o uso do tensoativo melhorou a remoção do óleo devido ao aumento do tempo de indução e à diminuição da tensão interfacial entre as gotas de óleo e bolhas de ar.

Kong e Li (1999) estudaram a remoção de óleo das misturas água-óleo através de membranas PVDF (polyvinylidene fluoride) hidrofóbicas. Os experimentos foram realizados em um equipamento semi-batelada não agitado em escala de laboratório onde os parâmetros mais importantes como tamanho do poro da membrana, velocidade da alimentação e outros foram controlados. Os resultados experimentais obtidos pelos autores indicaram que é possível utilizar este equipamento na remoção das gotas de óleo obtendo uma remoção de óleo de 77%.

O tratamento de águas contaminadas com petróleo não se limita a uma única operação unitária. Em geral, constitui um conjunto destas operações que são estabelecidas de acordo com a concentração inicial de óleo e a concentração final desejada. A adsorção é uma destas operações que pode ser utilizada quando se deseja tratar águas com concentrações de óleo baixas (30 ppm) e altas (20000 ppm). No Brasil, os estudos utilizando a adsorção foram feitos por Martins (1992b) e Pinto (1994).

Como neste trabalho foi utilizada a vermiculita como adsorvente, um breve histórico se faz necessário para esclarecer sua hidrofobização com a cera de carnaúba.

Várias tentativas foram feitas visando transformar a vermiculita expandida em hidrofobizada. Mesyats *et al.* (1988) utilizou hidrocarbonetos derivados de petróleo parafínico como agentes hidrofobizantes. Outros (comunicação particular de Martins, 1992) utilizaram os reagentes comumente aplicados na flotação de minério, sendo que o maior problema encontrado nestas pesquisas é que os agentes hidrofobizantes formavam com a vermiculita ligações bastante fracas, suscetíveis de serem destruídas em ambientes ácidos ou alcalinos e a temperaturas elevadas.

Com base no exposto acima, Martins (1992b) utilizou compostos derivados de silicone, tais como siloxanos, como agentes hidrofobizantes da vermiculita e mostrou que esta apresentou grande durabilidade e resistência a ambientes ácidos e básicos moderados, podendo ser destruída somente em condições extremamente fortes (meio muito alcalino, ácido fluorídrico, etc.). Martins mostrou em seu estudo que a vermiculita hidrofobizada é um excelente agente para limpeza de águas industriais contaminadas por líquidos orgânicos

apolares e que também pode ser usada na limpeza e recuperação do óleo proveniente de vazamentos de petróleo em rios e mares.

Pinto (1994) utilizou a vermiculita como adsorvente no tratamento de águas contaminadas com petróleo. Neste trabalho o adsorvente foi expandido e hidrofobizado com diferentes materiais orgânicos, onde a cera de carnaúba forneceu um dos melhores resultados. Os experimentos foram conduzidos em um beaker de 600 mL onde foi adicionado 300 mL de água contaminada com petróleo com concentração de óleo de 20000 ppm e 3 g de vermiculita e utilizou um bastão de vidro para agitação manual.

Como pode ser observado na literatura apresentada, a adsorção é utilizada na limpeza de águas contaminadas com petróleo, entretanto existe uma carência de estudos sobre as propriedades fundamentais do processo de adsorção. De acordo com o exposto, este trabalho mostrará dados fundamentais para o entendimento deste processo no sistema vermiculita-água produzida.

3. Metodologia Experimental

Neste capítulo estão apresentados os procedimentos experimentais para as etapas de: expansão e hidrofobização da vermiculita, caracterização física do adsorvente utilizado, ensaios realizados em coluna (escala de laboratório), ensaios em banho finito e análise para determinação do teor de óleos e graxas.

Pretendeu-se estudar, principalmente, a remoção de óleos e graxas presentes nas águas produzidas da região de Guamaré (Mossoró) – RN, com o intuito de que após o tratamento a mesma estivesse nas condições estabelecidas para sua injeção e descarte.

3.1. Adsorvente

O adsorvente utilizado neste trabalho foi a vermiculita após ter passado pelos processos de expansão e hidrofobização. As amostras de vermiculita foram adquiridas em Santa Luzia, Estado da Paraíba, tendo em vista a grande quantidade de indústrias de beneficiamento nesta região. Sua composição química, determinada pela CDM/RN, está apresentada na Tabela 6 e os métodos utilizados para sua determinação encontram-se no Anexo 8.

Tabela 6. Composição Química da vermiculita.

Ensaio	Resultado (%)
Fe ₂ O ₃	7,16
Al ₂ O ₃	10,53
CaO	0,05
MgO	17,91
Na ₂ O	3,72
K ₂ O	1,37
TiO ₂	0,88
SiO ₂	39,25
Perda ao fogo	18,84
Total	99,71

3.2. Análise Granulométrica

A análise granulométrica da vermiculita foi realizada através do peneiramento em peneiras do tipo “tyler”. As amostras passaram por peneiras onde suas malhas variaram de 5 a 48 mesh, e a quantidade de amostra retida em cada peneira foi obtida por peso seguido por um balanço de massa.

As partículas retidas nas peneiras entre 10 e 35 mesh foram utilizadas para os ensaios em coluna. Foi previamente verificado que as partículas maiores não tinham eficiência na separação do óleo e as menores causavam empacotamento, com conseqüente redução na vazão do sistema, tornando com isto, inviável para aplicação em escala industrial.

3.2.1. Determinação do diâmetro médio das partículas

Os experimentos foram realizados utilizando-se o adsorvente nas faixas granulométricas entre -10+14, -14+28 e -28+35 #, (1,651 e 1,168 mm), (1,168 e 0,589 mm) e (0,589 e 0,417 mm), respectivamente. Os diâmetros médios das partículas para cada faixa granulométrica foram determinados pela média aritmética entre os valores limites das peneiras em estudo, onde foram obtidos os seguintes resultados 1,409 mm; 0,879 mm e 0,503 mm, respectivamente (Foust *et al.*, 1982).

3.2.2. Determinação das propriedades físicas do adsorvente

Utilizando-se a técnica da picnometria, foi possível realizar a determinação da *densidade real e densidade aparente* da vermiculita utilizada (Marra Jr., 1991).

Esta é uma técnica bem conhecida e consiste basicamente em adicionar uma determinada massa de adsorvente, isenta de água, M_S , a um picnômetro e depois completá-lo com um líquido de densidade conhecida, numa temperatura também conhecida, geralmente ambiente. Através da variação da massa de líquido no picnômetro e conhecendo o volume do mesmo, utilizando-se a densidade do líquido (água destilada), ρ_1 , pôde-se então calcular a variação do volume de líquido, sendo que este volume corresponde exatamente ao volume do sólido adicionado, V_S .

A densidade do sólido, ρ_S , foi calculada por:

$$\rho_S = \frac{M_S}{V_S} = \frac{M_S}{V_{pic} - \frac{M_{solv}}{d_{solv}}} \quad (17)$$

A densidade aparente, ρ_{ap} , do adsorvente pôde ser determinada adicionando uma certa quantidade do adsorvente a uma proveta e depois medindo-se o volume ocupado. O ensaio foi repetido 10 vezes e tirou-se uma média.

Na Tabela 7 está apresentada a densidade aparente do adsorvente, ressaltando que foi utilizada a água destilada ($\rho=0,998 \text{ g/cm}^3$) para a técnica da picnometria.

Tabela 7. Propriedades físicas do adsorvente expandido e hidrofobizado.

Propriedades		Valores
Densidade aparente	14 mesh	0,266 g/cm ³
	28 mesh	0,354 g/cm ³
	35 mesh	0,421 g/cm ³
Densidade real		0,5964 g/cm ³
Área superficial (Método B.E.T)		0,9065 m ² /g

O valor de área superficial foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) por adsorção de nitrogênio, em equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2000.

3.2.3. Caracterização do leito de partículas

Após a caracterização física da partícula adsorvente através da determinação de algumas de suas propriedades, foi realizada também a caracterização física do leito adsorvente, sendo determinada a sua porosidade, ε_L , que foi obtida por:

$$\varepsilon_L = \frac{V_L - V_p}{V_L} \quad (18)$$

onde: V_L é o volume do leito e V_p o volume total das partículas.

Também foi determinada a densidade do leito, ρ_L , obtido por:

$$\rho_L = \frac{M_L}{V_L} \quad (19)$$

Onde: M_L é a massa de adsorvente contida na coluna de adsorção, completamente isenta de umidade.

3.2.4. Queda de Pressão em colunas com recheio

O fluxo de fluidos através de leitos constituídos por partículas granulares paradas é uma situação encontrada com frequência na indústria química e, por isso, são necessárias expressões que permitam prever a queda de pressão em leitos devido à resistência causada pela presença das partículas (Coulson. e Richardson, 1982).

É importante levar em consideração a queda de pressão nos experimentos realizados em colunas. Ela está relacionada diretamente com as cargas totais de operação da coluna (vazões permissíveis) e, portanto, com a escolha da capacidade e da potência do equipamento de bombeamento de uma coluna em escala industrial. Para colunas de leito fixo (recheadas) a queda de pressão pode ser determinada a partir da equação modificada de Ergun (Treybal, 1984, Rosabal, 1989, Levenspiel, 1993):

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{150 * (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{1}{\Psi} \right)^2 \frac{U * \mu_F}{d_p^2} \quad (20)$$

Onde: ΔP é a variação de pressão

Z é a altura do leito

ε é a porosidade

Ψ é a esfericidade ou fator de forma

μ_F é a viscosidade do fluido

U é a velocidade do fluido

d_p é o diâmetro médio das partículas

3.3. Processo de expansão

Neste processo, amostras de vermiculita, de tamanho uniforme foram pesadas e colocadas em cadinhos, logo após foram levadas ao forno mufla durante 15 minutos na temperatura de 800° C (condições determinadas por Pinto, 1994) com o objetivo de eliminar a umidade adsorvida na argila nas condições ambientais. Depois da expansão as amostras foram hidrofobizadas.

3.4. Processo de hidrofobização

Neste processo, as amostras de vermiculita foram submetidas a tratamentos com a cera de carnaúba (agente hidrofobizante), visto que, nos estudos realizados por Pinto (1994) este agente apresentou um dos melhores resultados, entre outros agentes testados.

Para cada grama (g) de vermiculita, 5% em peso de cera de carnaúba foi utilizada para hidrofobizá-la. Estas massas foram misturadas e agitadas em um beaker por dois minutos e aquecidas em manta na temperatura de 190°C. Cuidados foram tomados durante a hidrofobização para que a temperatura não ultrapassasse este valor, pois acima de 200° C a cera de carnaúba se evapora. Deixou-se esfriar a temperatura ambiente e as amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro.

Durante o processo de hidrofobização as amostras de vermiculita foram pesadas antes e depois para confirmar o ganho de 5% em massa correspondente à cera de carnaúba.

A cera de carnaúba foi gentilmente doada pelo Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, fornecida pela Empresa Machado S. A. Comércio e Indústria, Fortaleza – CE, denominada como cera de carnaúba (em escamas) de cor amarela.

3.5. Água de produção

A água de produção utilizada neste trabalho foi coletada na Estação de Tratamento de Águas do Pólo Industrial de Guamaré. As amostras foram acidificadas até pH = 2, para evitar a aderência das gotículas nas paredes do recipiente e coagulação das mesmas. A concentração inicial da amostra estava na faixa de 20 a 30 ppm.

3.6. Ensaio em banho finito

Os experimentos de adsorção do óleo na vermiculita realizados no banho finito foram conduzidos em erlenmeyers de 250 mL na temperatura ambiente (30°C).

Cada corrida foi realizada com oito amostras contendo, em cada erlenmeyer, massas variáveis do adsorvente e volume constante de 200 mL de água produzida com concentração inicial conhecida. Logo após, os erlenmeyers foram levados ao Banho Dubnoff sob agitação constante com a finalidade de atingir o equilíbrio, cuja determinação está apresentada no item 3.6.1. A mistura foi deixada em repouso durante um tempo suficiente para que a vermiculita ficasse sobrenadando e houvesse total separação da água. Em seguida esta água, que passou

foi submetida ao processo de extração do óleo, apresentado no item 3.8, e com isto a concentração de óleo extraído foi determinada.

As capacidades de adsorção (q) foram calculadas utilizando equação abaixo:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (3)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial de óleo (mg /L)

C_e é a concentração de óleo no equilíbrio (mg/L)

V é o volume da solução utilizado (L) e

W é a massa do adsorvente (g)

Este trabalho foi realizado à temperatura ambiente ($T = 28^\circ\text{C}$) devido às condições operacionais da Estação de Tratamento de Águas de Guamaré serem também ambientais (temperatura e pressão). Como a produção de água é de, aproximadamente, $70.000 \text{ m}^3/\text{dia}$, tornou-se totalmente inviável a possibilidade de se elevar esta temperatura para melhorar o processo de adsorção, uma vez que, tornaria um processo muito oneroso com a etapa de aquecimento.

3.6.1. Tempo de equilíbrio

A determinação do tempo de equilíbrio foi realizado da seguinte maneira: foram pesadas amostras do adsorvente e adicionados volumes de águas produzidas (200 mL). As amostras foram agitadas na temperatura ambiente, sendo retiradas alíquotas em determinados intervalos de tempo. O tempo de equilíbrio foi determinado quando não havia mais variação da concentração na solução.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos nestes ensaios. Neste estudo o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 6 horas.

Tabela 8. Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção, $C_0 = 21,6$ mg/L.

Faixa Granulométrica	Massa de adsorvente	C (mg de óleo/mg de vermiculita)			
		1 h	3 h	6 h	12 h
-10+14 #	0,1 g	21,02	20,67	20,31	20,32
	1,0 g	19,37	17,18	15,80	15,78
	4,0 g	14,32	9,23	7,03	7,03
-14+28 #	0,1 g	20,06	19,98	19,78	19,77
	1,0 g	15,13	15,02	14,78	14,77
	4,0 g	6,29	6,22	6	6
-28+35 #	0,1 g	19,33	19,23	19,02	19,01
	1,0 g	13,11	13,01	12,78	12,78
	4,0 g	4,53	4,48	4,23	4,22

3.6.2. Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície adsorvente (Bohn *et al.*, 1979).

Duas equações de adsorção são comumente utilizadas. A isoterma de Langmuir, que se baseia nas suposições mostradas no capítulo II, tem uma equação cuja forma é:

$$q = \frac{x}{m} = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (21)$$

Onde: $q = x/m$ é a massa de soluto por unidade de massa do adsorvente.

Outra equação utilizada para descrever fenômenos de adsorção é a de Freundlich, segundo a qual os dados de adsorção para soluções muito diluídas podem ser representados por:

$$q = \frac{x}{m} = K C_e^{1/n} \quad (22)$$

3.7. Ensaio em coluna

Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente (28°C) em uma coluna de vidro (Marca: Aldrich) com 4,6 cm de diâmetro interno e altura útil total de 60 cm (Figura 5). Foram utilizadas diferentes alturas de leito (10, 20 e 35 cm) para as faixas granulométricas de -10+14, -14+28 e -28+35 mesh. A água foi alimentada à coluna por gravidade pela parte superior, com vazão controlada pela válvula, passando através do leito e mantendo uma altura de líquido constante logo acima do leito para evitar caminhos preferenciais do fluido no final da coluna o volume total de água que passava através do leito foi medido.

Durante os ensaios, amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo e a concentração de óleo foi determinada pelo método que está detalhado no item 3.8. Em alguns ensaios, concentrações menores que 5 ppm foram atingidas e os experimentos foram concluídos quando a concentração de óleo atingia este valor. E em outros pretendeu-se saturá-la mas isto não foi possível devido à grande perda de carga da coluna que causou uma diminuição muito grande na vazão de saída. O sistema utilizado nos experimentos está mostrado na Figura 5.

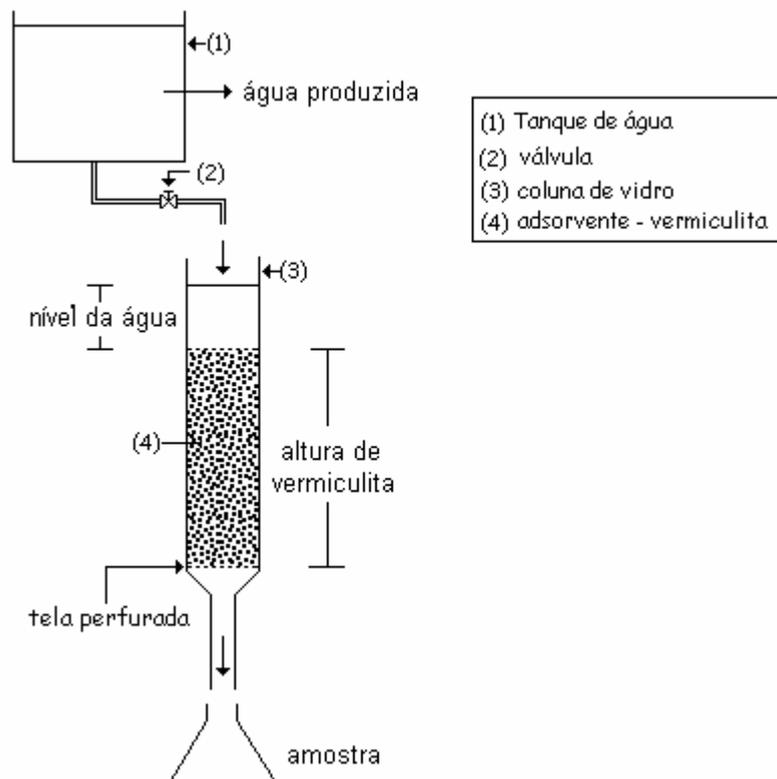


Figura 5. Coluna de adsorção (escala de laboratório).

Os ensaios foram realizados com a finalidade de saber qual das granulometrias trabalhadas removeria mais o óleo da água, ou seja, qual delas teria uma maior capacidade de adsorção. Foram usadas três faixas granulométricas diferentes (-10+14 #, -14+28 # e -28+35 mesh).

Outras faixas também foram utilizadas (-5+10 # e -35+48 #), entretanto, estes valores não mostraram resultados significativos. Os ensaios em coluna com faixas do adsorvente de -5+10 # não conseguiram reduzir a concentração de óleo na água próximo a 5 ppm, valor máximo estimado para sua injeção. Nos ensaios com faixas de -35+48 #, houve um elevado nível de empacotamento do leito devido ao pequeno diâmetro do adsorvente, bloqueando totalmente a passagem do fluido através da coluna.

3.8. Determinação das concentrações de óleo e graxa

Os métodos comumente utilizados para determinação do teor de óleo e graxa são: Gravimétrico, Clorofórmio e Horiba. Para a realização deste trabalho, foram utilizados os métodos do Clorofórmio e o Horiba. O método gravimétrico não foi utilizado devido ao grande tempo necessário para se determinar a concentração em cada amostra. O método do Horiba foi utilizado apenas para a confirmação de alguns dados uma vez que, a Universidade não dispõe do equipamento utilizado nesta técnica. Esta confirmação foi realizada no laboratório da Petrobrás em Guamaré. O método do clorofórmio foi o mais utilizado neste trabalho.

Método do clorofórmio

A concentração de óleo presente na fase aquosa foi determinada através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível, Modelo Cary.

Inicialmente foi feita uma curva de calibração de *absorvância versus concentração* utilizando cinco concentrações diferentes de óleo conhecidas. O óleo utilizado foi proveniente da Estação de tratamento de Guamaré. Essas concentrações variaram de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado para a extração foi o clorofórmio.

Outros solventes foram testados, entre eles, hexano, xileno e querosene, entretanto o clorofórmio foi o único que através da varredura feita no espectrofotômetro uv – visível apresentou resposta (pico significativo) no comprimento de onda de 262 nm para as amostras em estudo. A absorvância neste comprimento de onda é comumente usada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (APHA, 1985; Henderson *et al.*, 1999) e também

em águas produzidas, este comprimento de onda mede as faixas de C-H de aromáticos presentes no meio. Baseado nisto, as análises de absorvância foram lidas neste comprimento de onda. Este procedimento de execução teve a finalidade de padronizar a determinação do teor de óleo e graxa.

3.8.1. Procedimento da técnica

A técnica de determinação da quantidade de óleo presente na água consiste em:

- 1- Coletar 100 mL de amostra,
- 2- Adicionar 10 mL de solvente (clorofórmio),
- 3- Agitar por 5 minutos,
- 4- Coleta da fase solvente, após separação de fases,
- 5- Centrifugação da fase solvente durante 2 minutos,
- 6- Leitura da absorvância, em 260 nm, no espectrofotômetro,
- 7- Determinar a concentração do óleo através da curva de calibração.

A definição da técnica de determinação do teor de óleo em amostras de águas contaminadas com petróleo baseou-se no estudo da quantidade de solvente utilizada na etapa de extração, no tempo de agitação, no número de etapas de extração e no comprimento de onda utilizado na leitura.

3.8.1.1. Quantidade de solvente

Para verificar qual a quantidade de solvente suficiente para extrair todo o óleo da amostra, foi feito um estudo da relação solvente:volume de amostra onde esta relação foi de 0,1:1, 0,2:1, 0,4:1, 0,8:1 e 1:1. Foram coletados 100 mL da amostra em um erlenmeyer e adicionaram-se 10, 20, 40, 80 e 100 mL do solvente (clorofórmio), respectivamente, para cada tempo de agitação determinado.

3.8.1.2. Etapa de extração

Tempo de agitação

Para determinar qual o melhor tempo de extração do óleo, estes foram variados em 2, 5, 10, 15, 20 e 25 minutos.

Número de etapas de extração

O número de etapas de extração também foi uma variável importante na extração do óleo das amostras. Com o objetivo de saber se todo o óleo presente na amostra foi realmente extraído. Este estudo consistiu basicamente de fazer várias vezes seguidas a extração da mesma amostra e medir em todas elas a concentração de óleo na fase solvente para verificar se houve variação na concentração.

Centrifugação

Na etapa de extração do óleo após a separação das fases sempre ocorre a dispersão de gotas de água na fase solvente, tornando necessária à centrifugação da fase solvente para que não haja interferência na leitura da absorbância no espectrofotômetro. As amostras foram centrifugadas por 2 minutos antes da sua leitura. Neste tempo verificou-se que a fase solvente não estava turva, podendo com isto fazer a leitura.

Leitura da absorbância

Henderson *et al.* (1999) mostrou que o comprimento de onda (260 nm) média as faixas de C-H de aromáticos presentes, este comprimento foi utilizado na leitura das amostras.

Curva de calibração

Para determinar as concentrações de óleo presentes nas amostras de água pela leitura da absorbância foi necessário fazer a curva de calibração. Esta curva foi traçada utilizando cinco concentrações diferentes obtidas através da diluição da solução padrão. A solução padrão de 100 ppm foi utilizada para preparar por diluição as soluções de 10, 20, 40 e 50 ppm.

3.9. Solventes e reagentes utilizados

Os solventes e reagentes utilizados durante os procedimentos experimentais estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Solventes e reagentes utilizados.

Solventes e reagentes	Utilização
Solvente S316 - HORIBA	Determinação de TOG pelo equipamento HORIBA
Clorofórmio	Determinação de TOG pela análise do UV - visível
Ácido sulfúrico ou clorídrico	Acidificação das amostras de água

Especificações: S-316 Solvente, Horiba Instruments, (Peso total 1,5 Kg/L), Clorofórmio P.A. da Quimex, Ácido sulfúrico P.A. e Ácido clorídrico P.A. da Synth.

3.10. Equipamentos

A Tabela 10 mostra os equipamentos utilizados durante os experimentos.

Tabela 10. Equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.

Equipamentos	Utilização
Peneiras tipo “tyler” da Tecnal Modelo TEC - 2	Análise granulométrica
Balança Analítica TECNAL Modelo TS400	Pesagem do adsorvente e agente hidrofobizante
Forno Mufla EDGCON 3P/7000	Processo de expansão
Manta aquecedora Quimis Q – 321 A. 25	Processo de hidrofobização
Coluna de vidro Aldrich	Ensaio em coluna
Análise do Teor de óleo - HORIBA - OCMA 350	Concentração de óleo e graxa
Spectrophotometer UV - visible	Determinação da absorvância
Agitadores magnéticos Fanen	Processo de extração do óleo
Banho Dubnoff Tecnal TE - 053	Ensaio em banho finito
Centrífuga Quimis	Centrifugação da fase solvente

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais obtidos na realização deste trabalho e sua discussão de acordo com os métodos utilizados.

Após a realização da análise granulométrica o material passou pelo processo de expansão e depois hidrofobização. Nos ensaios foram utilizadas as partículas retidas entre as peneiras 10, 14, 28 e 35 mesh. Também está mostrado aqui o resultado da determinação da concentração de óleo. Para a análise dos dados de equilíbrio, os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados e os resultados estão aqui discutidos.

4.1. Análise granulométrica

Os resultados obtidos da distribuição granulométrica do material estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Análise granulométrica da vermiculita.

Faixa granulométrica (#)	# (mm)	% do adsorvente retida
< 10	< 1,190	18,39
-10+14	1,190	22,96
-14+28	0,590	36,02
-28+35	0,500	18,76
-35+48	0,320	3,15
> 48	> 0,320	0,72

Na Tabela 11 observa-se que o maior percentual (77,74%) foi na faixa de -10+35 #.

4.2. Propriedades físicas dos leitos

Nas Tabelas 12, 13 e 14 estão apresentados os resumos das propriedades físicas de cada leito utilizado, para um diâmetro interno da coluna de 4,6 cm e área da seção transversal 16,16 cm².

Tabela 12. Propriedades físicas do leito adsorvente na faixa granulométrica de -10+14 # para as três alturas utilizadas.

Comprimento, L	10 cm	20 cm	35 cm
Volume, V_L	166,106 cm ³	332,212 cm ³	581,371 cm ³
Massa do adsorvente, M_L	35 g	71 g	123 g
Densidade do leito, ρ_L	0,210 g/cm ³	0,214 g/cm ³	0,215 g/cm ³
Porosidade, ε_L	0,6464	0,6416	0,6452

Tabela 13. Propriedades físicas do leito adsorvente na faixa granulométrica de -14+28 # para as três alturas utilizadas.

Comprimento, L	10 cm	20 cm	35 cm
Volume, V_L	166,106 cm ³	332,212 cm ³	581,371 cm ³
Massa do adsorvente, M_L	45 g	89 g	156 g
Densidade do leito, ρ_L	0,271 g/cm ³	0,268 g/cm ³	0,268 g/cm ³
Porosidade, ε_L	0,5457	0,5508	0,5500

Tabela 14. Propriedades físicas do leito adsorvente na faixa granulométrica de -28+35 # para as três alturas utilizadas.

Comprimento, L	10 cm	20 cm	35 cm
Volume, V_L	166,106 cm ³	332,212 cm ³	581,371 cm ³
Massa do adsorvente, M_L	45 g	89 g	156 g
Densidade do leito, ρ_L	0,349 g/cm ³	0,343 g/cm ³	0,344 g/cm ³
Porosidade, ε_L	0,4145	0,4246	0,4231

Com os valores médios das porosidades dos leitos (ε_L) de 0,64 (-10+14 #), 0,55 (-14+28 #) e 0,42 (-14+35 #) foi possível determinar a esfericidade (ψ) ou fator de forma das partículas através do gráfico esfericidade *versus* porosidade (Anexo 9) onde obteve-se os seguintes valores: 0,48; 0,68 e 0,86 (agrupamento normal), respectivamente, este fator de

forma mostra o quanto se aproxima o adsorvente de uma partícula esférica e é importante para determinar a queda de pressão na coluna.

4.3. Processo de expansão

Neste processo, a vermiculita foi submetida à expansão em forno mufla onde ocorreu, aproximadamente, 15% de perda de água (Tabela 15).

Tabela 15. Porcentagem de perda de água no processo de expansão da vermiculita.

Faixa granulométrica	Massa inicial da vermiculita (M_i)	Massa final da vermiculita (M_f)	Porcentagem de perda de água $P.A. = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) * 100$
-10+14 #	400 g	338,10 g	15,47 %
-14+28 #	800 g	681,12	14,86 %
-28+35 #	1000 g	849,10	15,09 %

4.4. Processo de Hidrofobização

Nesta etapa a vermiculita foi submetida ao tratamento de hidrofobização. De acordo com a Tabela 16, depois de ter feito o balanço de massa, verifica-se que houve uma perda de massa da cera de carnaúba na hidrofobização de aproximadamente 0,26%, isto pode ser devido ao manuseio do material na etapa de pesagem.

Tabela 16. Dados da vermiculita antes e depois da hidrofobização com 5% em peso de cera de carnaúba após balanço de massa.

Faixa granulométrica	Massa inicial da vermiculita (M_i)	Massa final teórica da vermiculita (M_f)	Massa final real da vermiculita (M_f)	Ganho de massa (%)
-10+14 #	400 g	420	418,43	4,60
-14+28 #	800 g	840	838,25	4,78
-28+35 #	1000 g	1050	1048,40	4,84

Onde: massa final teórica da vermiculita é a massa que deveria ser obtida após a hidrofobização e massa final real da vermiculita é a massa que foi realmente obtida após a hidrofobização

4.5. Determinação da concentração de óleo e graxa

A determinação do teor de petróleo disperso na água produzida durante a extração é um ponto de grande importância para o trabalho, visto que, nas técnicas utilizadas usualmente, necessita-se de um equipamento específico de custo muito elevado ou de uma técnica que demanda um tempo longo para obtenção do resultado. A partir disto foi desenvolvido um procedimento experimental que possui duas etapas, uma de extração do petróleo contido na fase aquosa (amostra) para uma fase solvente e outra que consiste na análise da fase solvente, no espectrofotômetro UV-visível (262 nm), equipamento disponível na UFRN.

Na etapa de extração do óleo, algumas variáveis importantes foram estudadas para padronizar o método de análise. Entre elas, tem-se o volume de solvente a ser utilizado. Na Figura 6, pode-se observar que mesmo variando a quantidade de solvente não houve variação na concentração determinada. Por isso foi utilizado um volume de 10 mL de solvente para fazer a extração do óleo nos experimentos deste trabalho, já que não seria necessário utilizar uma quantidade maior para obter o mesmo grau de extração.

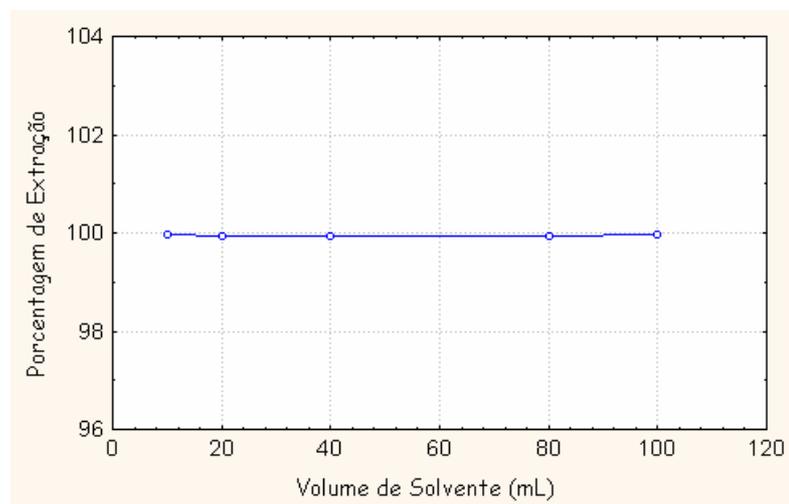


Figura 6. Quantidade de solvente utilizada na etapa de extração do óleo.

Outras variáveis importantes foram o tempo de agitação na etapa da extração e também o número etapas de extração a serem realizadas numa mesma amostra para garantir que todo o óleo seja removido. O tempo escolhido para a agitação das amostras foi de 5 minutos, pois após este tempo a quantidade de óleo extraído não variava, o que pode ser verificado na Figura 7. Em relação ao número de etapas de extração, como pode ser visto na Figura 8, uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

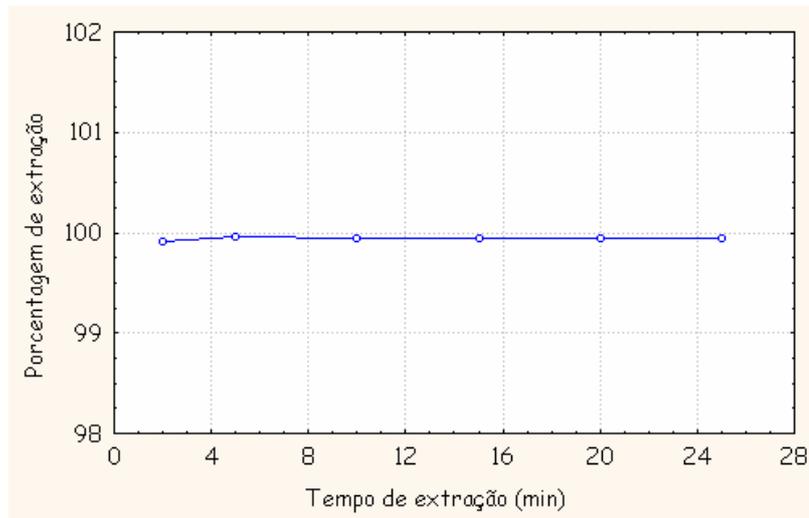


Figura 7. Tempo de agitação para extração do óleo.

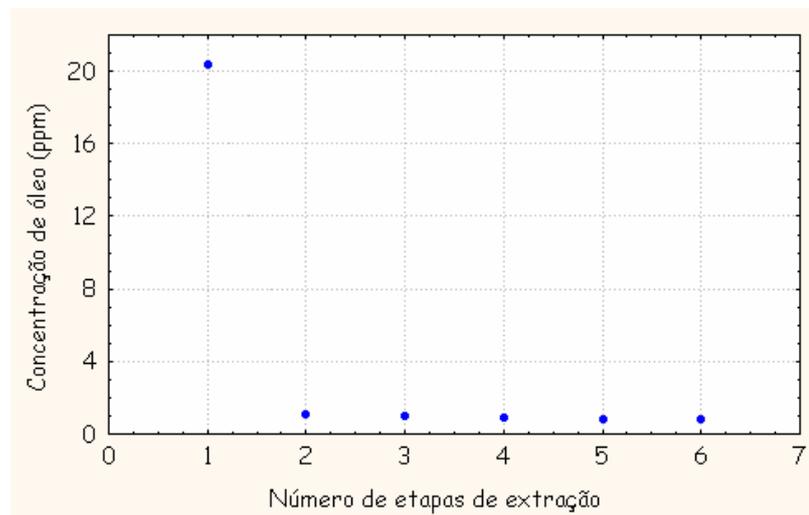


Figura 8. Número de etapas de extração a serem realizadas em cada amostra para extração do óleo.

A curva de calibração utilizada para determinar a concentração de óleo nas amostras está mostrada na Figura 9.

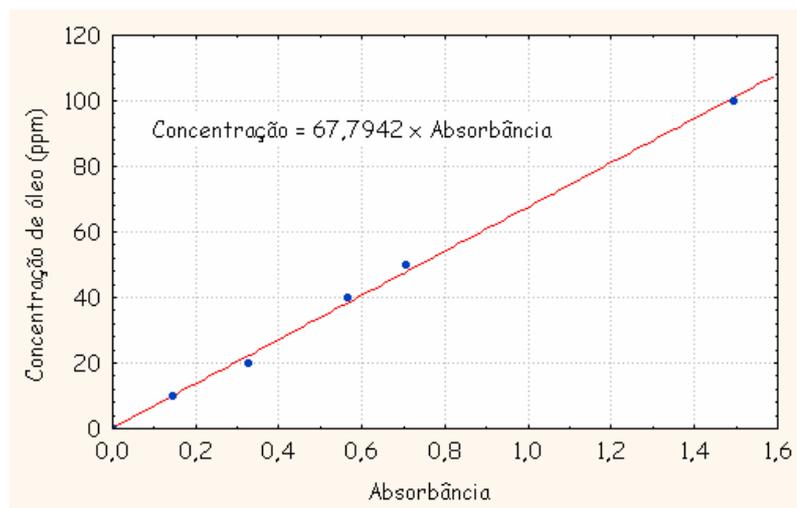


Figura 9. Curva de calibração para determinação da concentração de óleo.

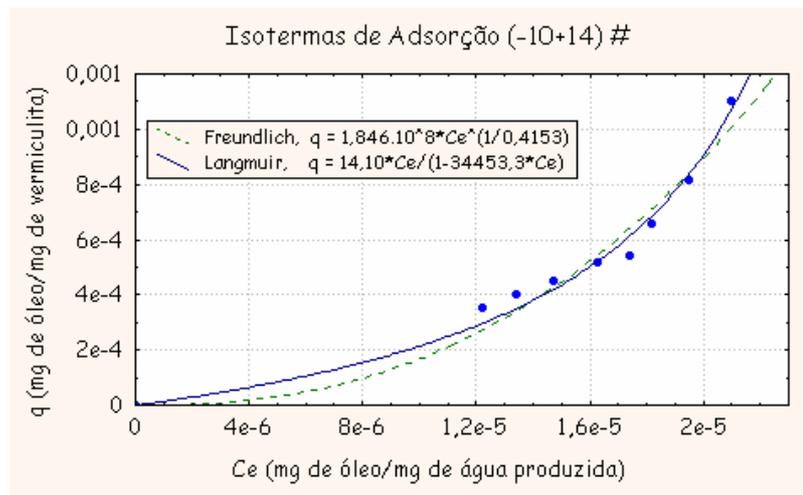
As medidas de concentrações determinadas por este método apresentaram resultados muito próximos com relação aos resultados obtidos pela técnica utilizada pela Petrobras. Amostras aleatórias foram comparadas e estas apresentaram erros inferiores a 1% (Tabela 17).

Tabela 17. Comparação das concentrações obtidas pelos métodos de determinação de TOG.

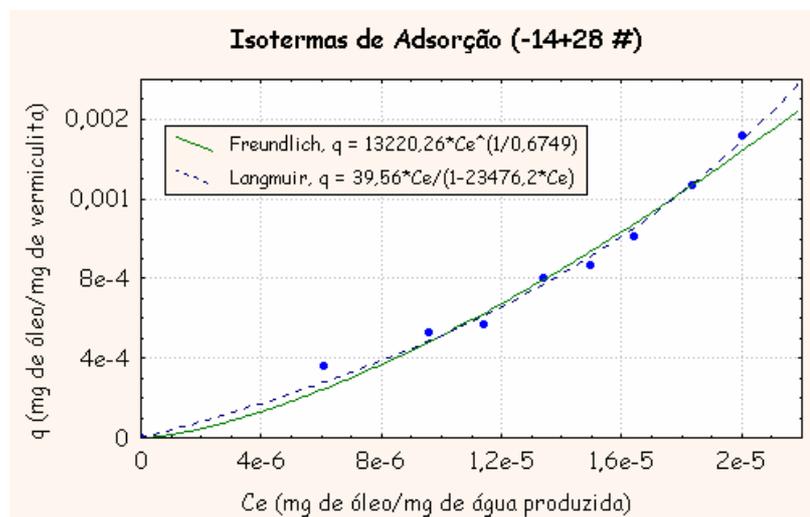
Amostras	Método Horiba (Petrobras)	Método utilizado neste trabalho	Erro (%)
1	20,32	20,28	0,196
2	14,36	14,41	-0,348
3	7,59	7,52	0,92
4	1,05	1,04	0,95

4.6. Isotermas de adsorção

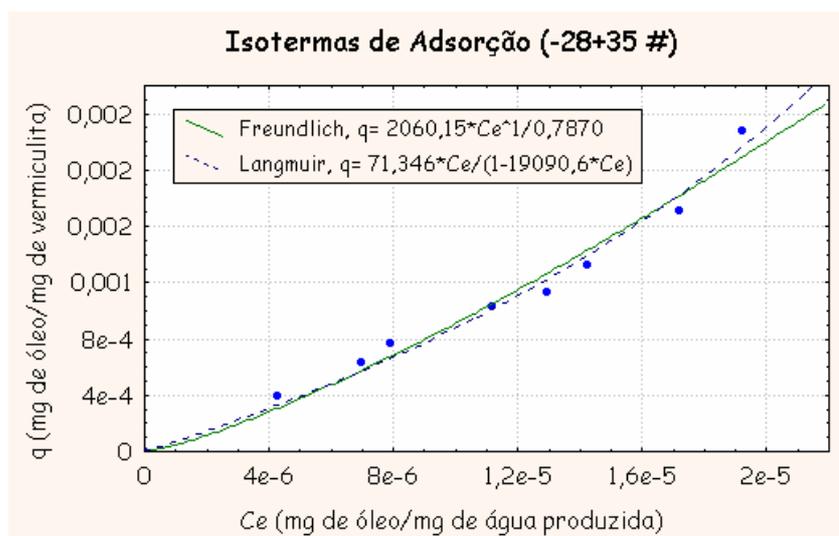
Quando uma quantidade de adsorvente é colocada em contato com um fluido contendo o adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido. Dados de equilíbrio obtidos experimentalmente são normalmente apresentados na forma de isotermas, que são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio da fase adsorvida com a concentração da fase fluida, a uma temperatura fixa. Os ensaios para avaliar a capacidade de remoção de óleo pela vermiculita hidrofobizada foram realizados a temperatura ambiente ($T = 28^{\circ} \text{C}$) e as Figuras 10 (a), 10 (b) e 10 (c) mostram os resultados destes ensaios para as três faixas granulométricas onde foram utilizados os Modelos de Langmuir e Freundlich.



(a)



(b)



(c)

Figura 10. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich; a) -10+14 #, b) -14+28 # e c) -28+35 # .

A adsorção do óleo presente nas águas produzidas pela vermiculita foi bem representada pelas isotermas (Tabela 18).

Tabela 18. Equações das isotermas de Freundlich e Langmuir para adsorção do óleo.

<i>Isotermas</i>	<i>Faixa Granulométrica</i>	<i>Equação</i>	<i>Coefficiente de correlação</i>
Freundlich	-10+14 #	$q = 1,846.10^8 * C_e^{(1/0,4153)}$	0,9775
	-14+28 #	$q = 13220,26 * C_e^{(1/0,6749)}$	0,9906
	-28+35 #	$q = 2060,15 * C_e^{(1/0,7870)}$	0,9875
Langmuir	-10+14 #	$q = 14,10 * C_e / (1 - 34453,3 * C_e)$	0,9908
	-14+28 #	$q = 39,56 * C_e / (1 - 23476,2 * C_e)$	0,9956
	-28+35 #	$q = 71,346 * C_e / (1 - 19090,6 * C_e)$	0,9920

Apesar da aplicação da isoterma de Langmuir nos dados experimentais ter obtido um alto coeficiente de correlação (0,9908 para 14 #, 0,9956 para 28 # e 0,9820 para 35 #), esta equação foi rejeitada devido aos valores negativos obtidos para as constantes b e q_m mostrados na Tabela 19 (Al-Subu, 2001)

Tabela 19. Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção do óleo pela vermiculita.

<i>Faixa Granulométrica</i>	<i>Constante de Freundlich</i>		<i>Constante de Langmuir</i>	
	<i>K (l/mg)</i>	<i>n</i>	<i>b (l/mg)</i>	<i>q_m</i>
-10+14 #	$1,846 * 10^8$	0,4153	-34453,3	$-4,09 * 10^{-4}$
-14+28 #	13220,26	0,6749	-23473,2	$-1,685 * 10^{-3}$
-28+35 #	2060,15	0,7870	-19090,6	$-3,73 * 10^{-3}$

A rejeição é confirmada analisando a constante de Langmuir através do fator de separação (Tabela 20). Como o $r < 0$, o processo não é favorável.

$$r = \frac{l}{l + b C_0}$$

Tabela 20. Fator de separação r , para adsorção do óleo pela vermiculita.

C_0 (mg/L)	Faixa	Constante de Langmuir (1/mg)	r
	Granulométrica	b	
21,3	-10+14 #	-34453,3	$-1,36 \cdot 10^{-6}$
21,3	-14+28 #	-23473,2	$-2,00 \cdot 10^{-6}$
21,3	-28+35 #	-19090,6	$-2,46 \cdot 10^{-6}$

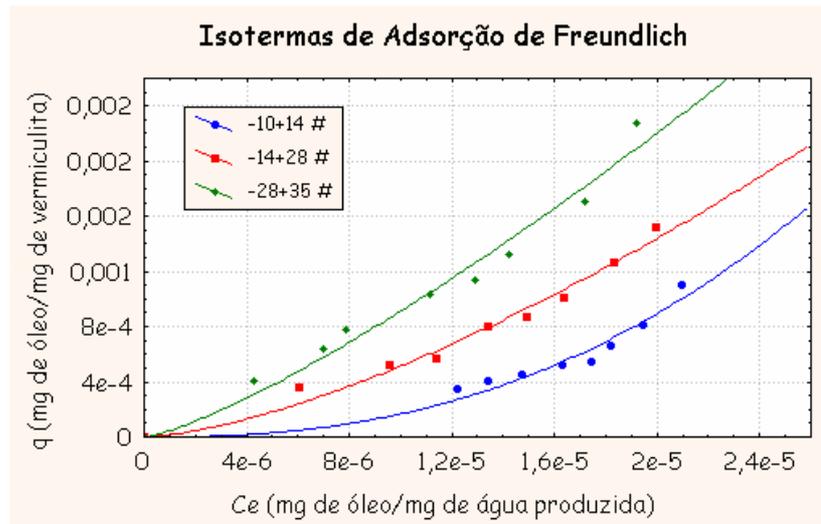


Figura 11. Isotermas de adsorção de Freundlich para -10+14 #, -14+28 # e -28+35 #.

Através da Figura 11, observa-se que a melhor isoterma foi obtida para a faixa granulométrica de -28+35 # já que para um mesmo valor de concentração de óleo na vermiculita ($q = 8e-4$ mg/mg) a concentração de óleo na água produzida ($C_e = 9e-6$ mg/mg) é sempre menor em comparação com a obtida pelas outras isotermas ($1,55e-5$ mg/mg para -14+28 # e $1,9e-5$ mg/mg para -28+35 #).

4.7. Experimentos em coluna

O comportamento dos dados experimentais retirados dos ensaios realizados na coluna está apresentado em termos de concentração de óleo versus volume de água tratada, concentração de óleo versus tempo e volume de água tratada versus tempo de contato, que estão mostrados nas Figuras mostradas a seguir.

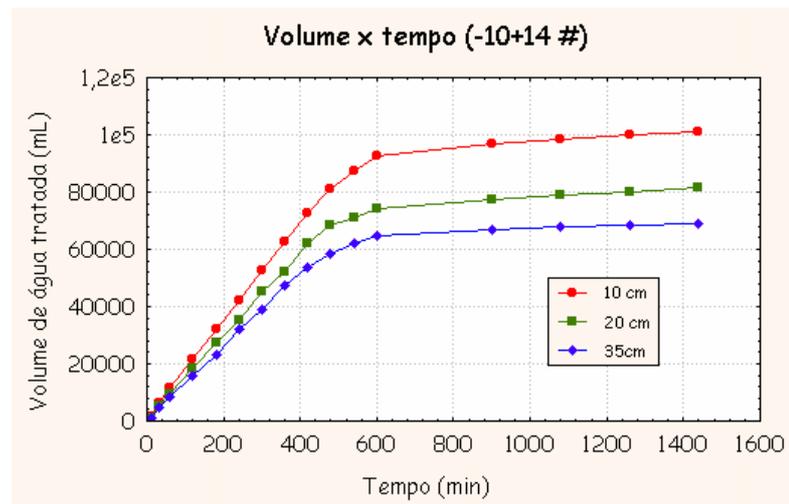


Figura 12. Volume de água tratada versus tempo para a faixa granulométrica de -10+14 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.

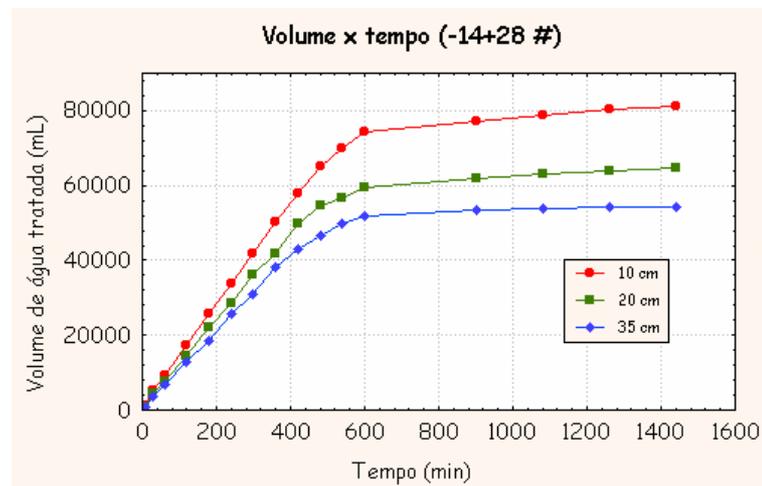


Figura 13. Volume de água tratada versus tempo para a faixa granulométrica de -14+28 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.

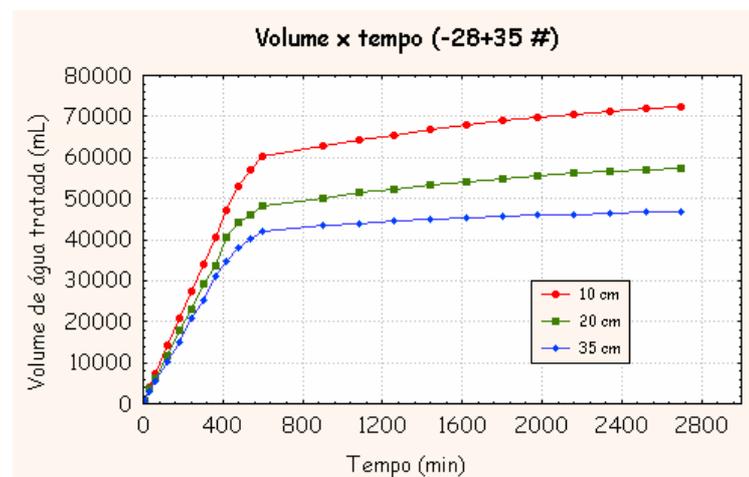


Figura 14. Volume de água tratada versus tempo para a faixa granulométrica de -28+35 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.

Nas Figuras 12, 13 e 14 observa-se que com o aumento da altura do leito houve uma diminuição no volume de água tratada para as faixas granulométricas estudadas. Isto deve-se ao fato de que houve uma diminuição na vazão do sistema (Anexos 10, 11 e 12) provocado por um aumento na queda de pressão que é proporcional à altura do leito. É possível observar que com a diminuição do diâmetro das partículas ($d_{14} > d_{28} > d_{35}$) há uma diminuição da porosidade do leito e, conseqüentemente, do volume de água tratada.

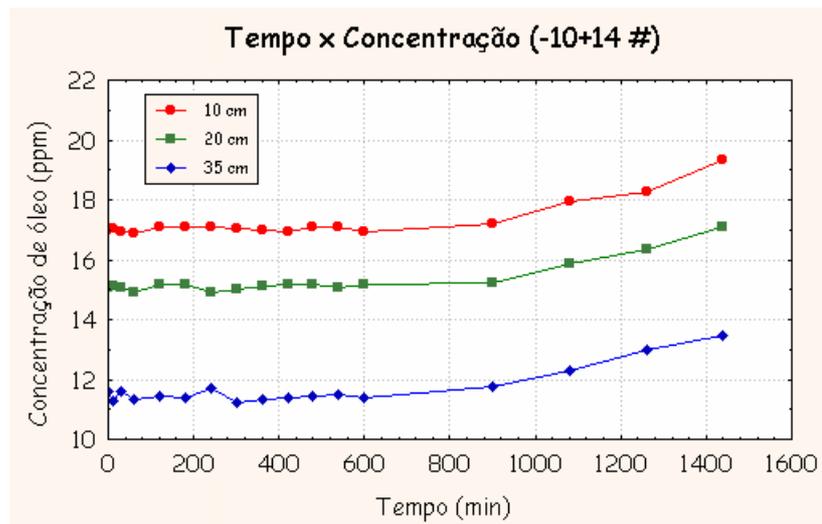


Figura 15. Concentração de óleo versus tempo para a faixa granulométrica de -10+14 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm, respectivamente.

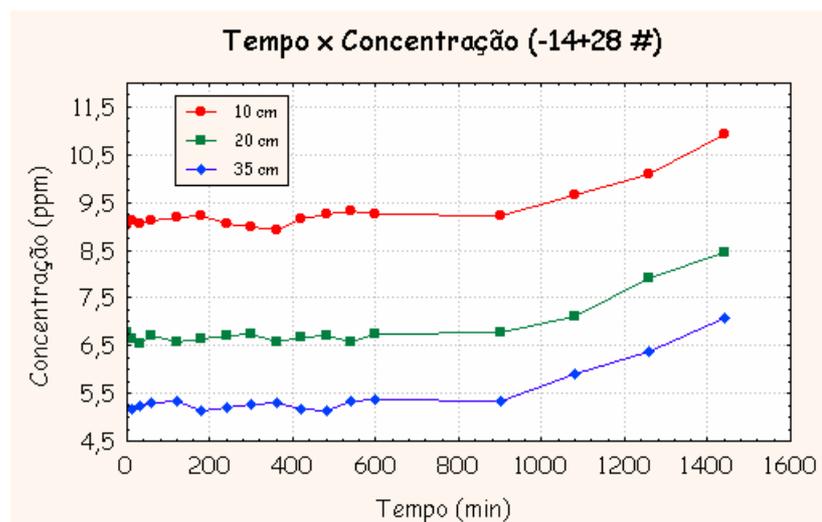


Figura 16. Concentração de óleo versus tempo para a faixa granulométrica de -14+28 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.

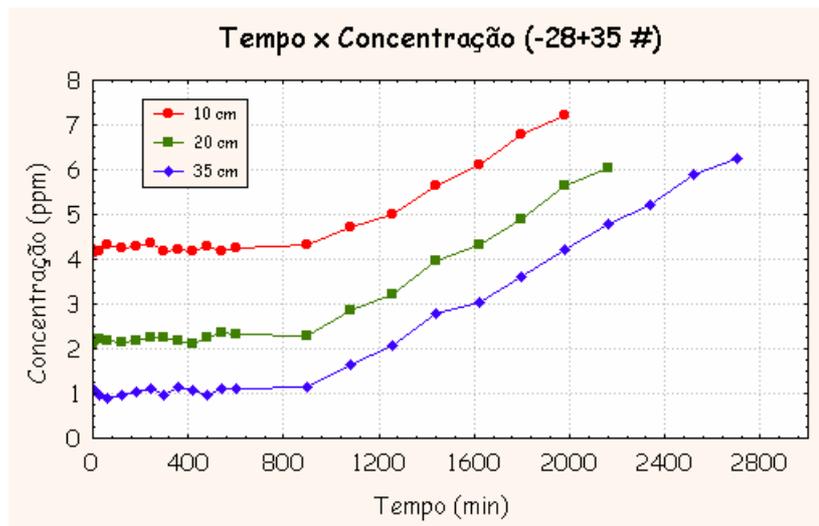


Figura 17. Concentração de óleo versus tempo para a faixa granulométrica de $-28+35 \#$ nas alturas de 10, 20 e 35 cm.

As Figuras 15, 16 e 17 mostram a variação da concentração de óleo em função do tempo. Para todas as faixas granulométricas, durante as primeiras 15 horas, a concentração permaneceu praticamente constante, porém em níveis diferentes para cada altura do leito.

Em todas as faixas granulométricas estudadas constata-se que quanto maior a altura do leito menor a concentração de óleo na água.

A faixa granulométrica $-10+14 \#$ (Figura 15) apresentou, em todas as alturas do leito, valores de concentração acima do limite permitido para injeção da água (5ppm). Após 15 horas de ensaio houve um pequeno aumento na concentração de óleo, entretanto, não houve saturação do leito devido a grande diminuição na vazão de água tratada, dificultando com isto a continuidade deste experimento.

No caso da faixa de $-14+28 \#$ (Figura 16) o comportamento foi similar, sendo que concentrações abaixo de 5 ppm foram atingidas apenas na altura de 35 cm. Neste caso pela mesma razão da diminuição da vazão, não foi possível a saturação do leito.

Os melhores resultados foram obtidos para a faixa de $-28+35 \#$ (Figura 17), onde em todas as alturas do leito estudadas foi possível obter concentrações de no máximo 5 ppm até o tempo de 1300 minutos, aproximadamente. Para a altura do leito de 35 cm a concentração de óleo na água manteve-se abaixo de 5 ppm até, aproximadamente, 2300 minutos. Nestes ensaios, apesar de ter acontecido o mesmo problema (forte diminuição da vazão), pretendeu-se saturar o leito pelo fato de ter conseguido concentrações abaixo de 5 ppm, por isto os experimentos foram prolongados até 45 horas, apesar de conseguir um aumento na concentração do óleo. No entanto, a vazão caiu para praticamente a zero, fato que tornou impossível a continuação da experiência.

O comportamento observado nas Figuras 15, 16 e 17 que mostram a diminuição da concentração do óleo com a diminuição do diâmetro das partículas, pode ser explicado pelo aumento da área interfacial originado com a redução do diâmetro das partículas, o que melhora o contato entre as fases líquida e sólida proporcionando um aumento na transferência de massa.

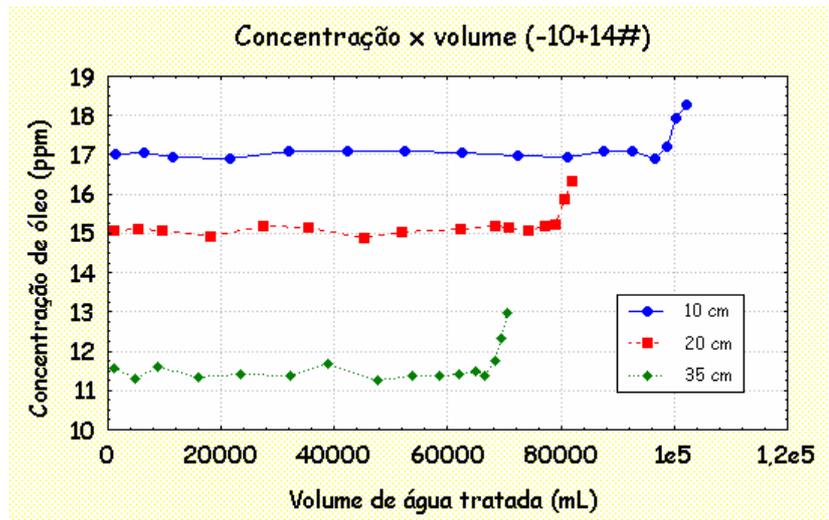


Figura 18. Concentração de óleo versus volume de água tratada para a faixa granulométrica de $-10+14 \#$ nas alturas de 10, 20 e 35 cm.

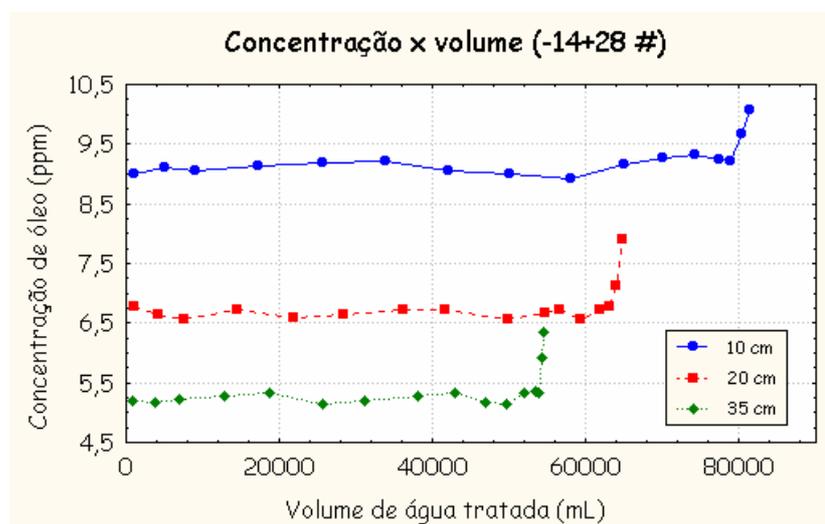


Figura 19. Concentração de óleo versus volume de água tratada para a faixa granulométrica de $-14+28 \#$ nas alturas de 10, 20 e 35 cm.

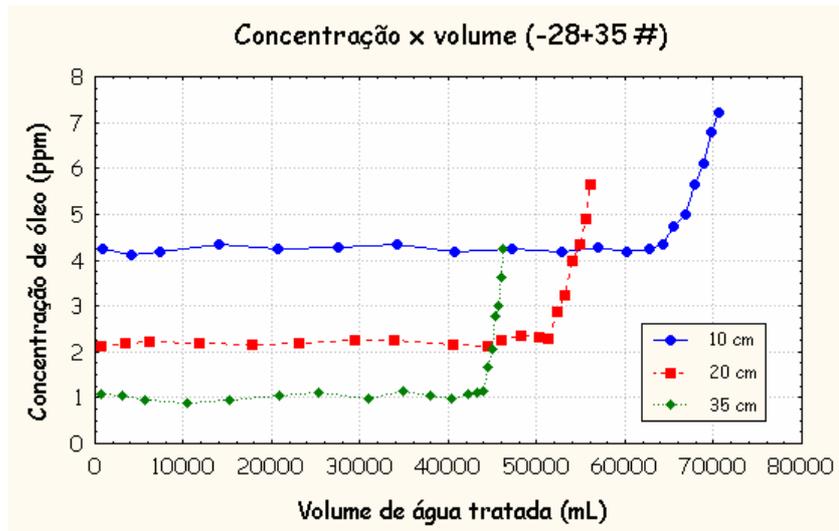


Figura 20. Concentração de óleo versus volume de água tratada para a faixa granulométrica de $-28+35 \#$ nas alturas de 10, 20 e 35 cm.

As Figuras 18, 19 e 20 mostram a variação da concentração com o volume para as três faixas granulométricas utilizadas e para as três alturas de leito e em todos os experimentos a coluna atingiu o ponto de ruptura. Nestas figuras verifica-se que a medida que a altura do leito aumenta o volume de água tratada diminui.

Na Figura 18 observa-se que o menor volume de água tratada foi de aproximadamente 70000 mL para a altura de 35 cm, onde a coluna atingiu o ponto de ruptura na concentração de 11,5 ppm. Para esta faixa granulométrica em nenhuma das três alturas de leito utilizada foi possível baixar a concentração do efluente na saída da coluna para menor que 5 ppm.

Na Figura 19 apesar do volume de água tratada ser menor, aproximadamente 50000 mL para altura de 35 cm, esta faixa atingiu valores de concentração de óleo próximos a 5 ppm e seu ponto de ruptura foi atingido na concentração de 5,4 ppm.

A faixa granulométrica de $-28+35 \#$ foi a que apresentou melhores resultados para o tratamento da água produzida. Em todas as três alturas do leito utilizadas a concentração de óleo na saída da coluna foi sempre menor que 5 ppm. Seu menor volume tratado foi de 45000 mL para a altura de 35 cm e neste experimento valores de concentração de 1 ppm foram obtidos que foi o menor ponto de ruptura obtido nesta faixa.

4.7.1. Queda de pressão na coluna

Apartir da equação de Ergun (item 3.2.4. eq. 20) foi calculada a queda de pressão ($\Delta P/Z$) para cada faixa granulométrica estudada. A Tabela 22 mostra o gradiente de pressão e a queda de pressão máxima.

Tabela 21. Queda de pressão para as faixas granulométricas de -10+14#, -14+28# e -28+35#.

Faixas Granulométricas	$\Delta P / Z (Pa / m)$	$\Delta P_{m\acute{a}x} (Z = 0,35 m) (Pa)$	$\Delta P (cm H_2O)$
-10+14 #	388,33	135,91	1,385
-14+28 #	982,41	343,84	3,505
-28+35 #	4531,00	1585,85	16,16

Como mostra a Tabela 21 o gradiente de pressão ($\Delta P / Z$) aumenta com a diminuição do tamanho das partículas de vermiculita, devido ao aumento da resistência com a passagem do fluido. A maior queda de pressão foi verificada para a coluna com altura útil de 35 cm (a maior estudada) e faixa granulométrica de -28+35 # (a menor estudada), seu valor equivale a 16,16 cm de água o que está adequado ao tamanho de coluna utilizada.

5. Conclusões

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção em uma coluna empacotada, utilizando vermiculita expandida e hidrofobizada como adsorvente, para separação do óleo contido nas águas produzidas pelos poços de petróleo da região de Mossoró a partir dos estudos realizados em coluna é possível concluir que:

1. O método desenvolvido neste trabalho para a determinação da concentração de óleo em águas contaminadas com petróleo apresentou resultados compatíveis com relação aos resultados obtidos pelo método utilizado pela Petrobrás, apresentando erros abaixo de 1%.
2. Os dados experimentais foram matematicamente bem correlacionados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Apesar de apresentar coeficientes de correlação altos, a isoterma de Langmuir foi rejeitada devido aos valores negativos do fator de separação (r).
3. O modelo de Freundlich foi escolhido para representar os dados de equilíbrio do sistema óleo-água-vermiculita. A isoterma de Freundlich que apresentou melhores condições de equilíbrio foi para a faixa granulométrica de $-28+35 \#$ onde para um mesmo valor de concentração de óleo na vermiculita a concentração de óleo na água produzida é sempre menor em comparação com a obtida pelas outras isotermas ($-10+14 \#$ e $-14+28 \#$).
4. Para as faixas granulométricas estudadas, independentemente da altura do leito, o volume de água tratada teve um comportamento crescente com o tempo até aproximadamente as primeiras dez horas de experimento e após este tempo o volume tratado foi praticamente constante. O maior volume tratado foi obtido na faixa granulométrica de $-10+14 \#$.
5. Nas provas em coluna, as faixas granulométricas $-14+28$ e $-28+35 \#$ apresentaram resultados satisfatórios, pois foram obtidas concentrações de óleo inferiores a 5 ppm, correspondendo a uma remoção superior a 90%.
6. O volume de água tratada com uma concentração final inferior a 5 ppm foi superior a 40 litros em um tempo de 10 horas para a faixa granulométrica de $-28+35$ mesh independentemente da altura do leito de vermiculita utilizada.

7. As quedas de pressão foram pequenas e estão de acordo com as dimensões da coluna utilizada. A faixa granulométrica de $-28+35 \#$ teve a maior queda de pressão (16,16 cm H₂O) em relação às outras faixas utilizadas para uma altura de 35 cm de leito.

8. Altura de coluna mais elevada e menores tamanhos de partículas contribuíram para o aumento da queda de pressão, o que está de acordo com a fundamentação teórica de colunas.

Referências bibliográficas

Al-Subu, M. M.; The interaction effects of cypress (*Cupressus sempervirens*), cinchona (*Eucalyptus longifolia*) and pine (*Pinus halepensis*) leaves on their efficiencies for lead removal from aqueous solutions, *Advances in Environmental Research*, p. 1-8, 2001.

Anônimo in: Hoechst Flotation Reagentes, Bulletin E-BR 4503E, Frankfurt, April, 1981.

Anuário Mineral Brasileiro, DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), Brasília, DF, 2000.

Anuário Mineral Brasileiro, DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), Brasília - DF, 1989, índice acumulado 1983-1989.

APHA American Public Health Association, Standard Methods for examination of water and wastewater, 16th Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, pp. 498-499. APHA, Washington, DC, 1985.

Apla, F. F., Flotation. In: Kirk – Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3th Ed., John Wiley e Sons, vol. 10, New York, 1980.

Aranovich, Grigory e Donohue, Marc. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-solid Equilibria, ad Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, 200, 273-290, 1998.

Araújo, Maria Adelina Santos, Adsorção aplicada ao rerrefino de óleos lubrificantes usados. 150 p., Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

Atkins, P. W., Physical chemistry. 5ª Edição, Oxford: Oxford University Press, capítulo 28, 961-1006, 1994.

Audeh, C. A. e Yan, T. Y., Methods for improving the treating capacity of clay sorbent. Patent US 4, 120, 782, 1978.

Azevêdo, Diana Cristina Silva, Estudo cinético e termodinâmico da adsorção para o sistema etanol-água sobre zeólita 3ª Comercial, 195 págs., Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos> DEQ/UFSCar, 1993.

Basset, W. A., The Geology of vermiculite Occurrences, Clays and Clay Minerals, vol. 10, pág. 61-69, 1963.

Bohn, H. L.; McNeal, B. L.; O'Connor, G. A., Soil Chemistry. New Yoek: John Wiley, 329p., 1979.

Brito, Walkiria Maria Lima de, Contribuição da cera de carnaúba e suas aplicações tecnológicas: emulsões, Dissertação de Mestrado, UFRN, PPGEQ, Natal – RN, Brasil,1992.

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, E., Teller, E., J. Am. Chem. Soc., Vol. 62, 1723-1732, 1940. Em: Seader. J. D., Henley, E. J. Separation Process Principles. US: John Willey & Sons, Inc., Capítulo 15, 778-879, 1998.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, in: J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, 309-319, 1938.

Carvalho, Lair Pereira de, Estudo comparativo do desempenho de coletores derivados de óleos vegetais na flotação de rejeitos de cheelita, Dissertação de Mestrado, UFRN< PPGEQ, Natal – RN, Brasil, 1992.

- Cavalcante Jr., C. L., Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial. Tese submetida ao concurso público para professor titular, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: DEQ, 1998.
- Cavalcante Jr., C. L., Azevedo, D. C. S., Souza, I. G., Silva, A. C. M., Sorption and diffusion of *p*-xylene and *o*-xylene in aluminophosphate molecular sieve $AlPO_4-11$. *Adsorption*, Holanda: V. 6, pág. 53-59, 2000.
- CONAMA. Resolução N° 20 de 18 de junho de 1986, in: Mota, S.: *Preservação e Conservação de Recursos Hídricos*. Rio de Janeiro: ABES, 1995.
- Cooney, D. O., Adsorption design for wastewater treatment. USA: Lewis Publishers, 1999.
- Coulson, J. M. e Richardson, J. F., Tecnologia Química. 3ª Edição, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, V. 3, 1982.
- Cumming, I. W.; Holdich, R. G.; Smith, I. D.; The rejection of oil by microfiltration of a stabilised kerosene/water emulsion, *Journal of Membrane Science*, vol. 169, p. 147-155, 2000.
- Dana, J. D., Hurlbut Jr., C. S., Manual de Mineralogia, vol. 2, Rio de Janeiro – RJ, Editora de Universidade de São Paulo, pág. 518, 1970.
- Ernest, E. W., Cristalografia Ótica, Rio de Janeiro – RJ, Ao Livro Técnico S. A., Editora da Universidade de São Paulo, 1969.
- Ferraz, C. P., Vermiculita, Um importante Mineral Industrial, DNPM, Seção Econômica, Rio de Janeiro, 1971.

Figueira, H. V. O., Flotação Publicação Didática, COPPE – UFRJ, 130 p., Rio de Janeiro – RJ, 1981.

Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R., Catálise heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

Findley, T. W., Brown, J. B., J. AM. Oil Chem. Soc., Vol. 30, pág. 30-291, 1953.

Fontana, F., Memorie Mat. Fis. Soc. Ital. Sci. 1, 679-1777.

Foust, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, C. W.; Maus, L. e Andersen, L. B., Princípios das Operações Unitárias, 2ª Edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro – RJ, 1982.

Fulkerson, F. B., Vermiculite, U. S. Bureau of mines minerals yearbook, vol. 1, pág. 1295, Washington, 1972.

Gomide, R. Operações Unitárias. 1ª Edição, São Paulo: Reynaldo Gomide (Edição do Autor), V. 4, Cap. IV, pág. 311-331, 1988.

Gregg and Sing. "Adsorption, Surface Area and Porosity". New York: Academic Press, 1982.

Gruner, J. W., Structure of vermiculite and their collapse by dehydration, American Mineralogy, vol. 19, pág. 557, 1934.

Guerasimov, Y. A., Dreving, V. Eriomin, E., Kiseliyov, A., Lebedev, V., Panchenkov, G., Shliguin, A., Curso de Química Física. 2ª Edição, Moscou: Editorial Mir, V. 1, Capítulo XVI, pág. 441-466, 1977.

- Henderson, S. B.; Grigson, S. J. W.; Johnson, P. e Roddie, B. D., Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms, *Marine pollution Bulletin*, vol. 38, nº 12, págs. 1141-1151, 1999.
- Kalichevsky, V. A. e Kobe, K. A., *Petroleum Refining with Chemicals*. New York, cap. 5, pág. 184-222, 1958.
- Kelly, E. G., Spottiswood, D. J., *Introduction to Minerals Processing*, John Wiley e Sons, New York, 1982.
- Kong, J., Li, K.; Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes, *Separation and purification Technology*, vol. 16, p. 83-93, 1999.
- Kriegel, W. W., Summary of Occurrence, Properties and uses of vermiculite at Libby, Montana, *American Ceramic Society Bull.*, vol. 19, pág. 94-97, 1940.
- Levenspiel, O., *Engineering Flow and Heat Exchange*, Editorial Reverte. S.A. Barcelona pág. 119 - 149, 1993.
- Luis, A. C. de S., *Insumo – Chave dos oxissolos e vermiculita*, Fundação Salim Farah Maluf, Monografia, Março, 1982.
- Macedo, M. A., Memória sobre a carnaúba e seus produtos, publicada no “Auxiliados da Indústria Nacional”, vol. 4, Nova série, pág. 282-293, 1955.
- Manual de injeção de água, E&P/GERPRO/GETINP/GEFAP e CENPES, Petrobras, Brasil, Novembro de 1998.
- Marsel, C. J., *Chem. Ind.*, pág. 66-216, 1950.

- Martins, J., Fernandes, R., Hydrophobic expanded vermiculite as a cleaning agent for contaminated waters, vol. 26, nº 9-11, Great Britain, Water Science Technology, pág. 2297-2299, 1992a.
- Martins, J., Utilização de minerais não metálicos na proteção do meio ambiente, 1º Seminário sobre Meio Ambiente, Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP), Uberlândia – MG, 1992b.
- Martins, J.; Vermiculita é transformada em mineral hidrofóbico, por Mara Figueira, *Ciência Hoje, Jornal do Brasil, Rio de Janeiro - RJ, 09/08/00.*
- Marra Jr., W. D., Adsorção de xilenos sobre zeólitas Y em leito fixo: interpretação de curvas “breakthrough”. Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFSCar, São Carlos, 1991.
- Mesyats, S. P., Kryuchkov, V. V., Kirillova, L. A. e Sentyabreva, I. A., Manufacture of sorbent for petroleum products. Academy of Sciences, USSR. SU 1438836, 1988.
- Moraes, L. J., Vermiculita no Brasil, Bol. 45, FFCLUSP (Geologia), pág. 29-33, São Paulo - SP, 1944.
- Murray, L. J., Vermiculita no Brasil, Bol. 45, FFCLUSP (Geologia 1), pág. 29-33, São Paulo – SP, 1944.
- Murray, K. E., Schoenfeld, R., J. AM., Oil Chem. Soc., Vol. 28, pág. 461-466, 1951.
- Murray, K. E., Schoenfeld, R., J. AM., Oil Chem. Soc., Vol. 30, pág. 25-27, 1953.
- Ngah, W. S. W., Liang, K. H., Adsorption of gold (III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies. Ind. Eng. Chem. Res., USA: American Chemical Society, vol. 38, 1411-1414, 1999.

Oliveira, J. F., Gonzalez, G., Oliveira, R. C. G.; Interfacial studies on dissolved gas flotation of oil droplets for water purification, *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 154, p. 127-135, 1999.

Pinto, Carlos Henrique Catunda, Vermiculita Hidrofobizada como agente adsorvente de óleo em águas, *Dissertação de Mestrado*, PPGEQ - UFRN, Natal, RN, Brasil, 1994.

Pontes Indústria e Comércio, www.pontes.ind.br.

Prince, L. M., *Soap and Chemical Specialties*, pág. 109, 1960.

Robert, L., *Adsorption*. Editions Techniques de l'Ingénieur, Paris: V. J2, J 2730, 1989.

Rosabal, J., *Hidrodinámica y separaciones mecánicas*, .Ediciones ENPES, Habana 1989.

Rosemburg, J.P., *Estudo de vermiculitas brasileiras*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, São Paulo, 1972.

Rosemburg, J. P., *Vermiculitas Brasileiras e usos industriais*, *Cerâmica*, vol. 15 (59), pág. 195, 1969.

Rupp, M. T. C., Russo, C., Sousa-Aguiar, E. F., Martins, A. L. R., *Determinação da seletividade das zeólitas na remoção de metais pesados*, in: *Anais do 1º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção*, UFC, Fortaleza, CE, pág. 188-195, 1997.

Ruthven, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.

Ruthven, D. M. "Adsorption", in: *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Edition, New York: John Wiley & Sons Inc., pág. 493-528, 1991.

Santos, Pésio de Souza, *Tecnologia de Argilas Aplicada as Argilas brasileiras*, vol. 1 e 2, São Paulo – SP, Editora Edgard Blucher Ltda, 1975

Schvartzman, M. M., Vasconcelos, V., *Caracterização de zeólitas de leitos adsorvedores*, Anais do 1º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, UFC, Fortaleza, CE, pág. 62-69, 1997.

Seader, J. D., Henley, E. J., *Separation process principles*. USA: John Willey & Sons, Inc., Capítulo 15, pág. 778-879, 1998.

Shaw, D. J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. Ed. Edgard Blucher Ltda. 1975.

Silva, Sérgio. *Reflexões sobre a água...*, *Jornal do Síndico*, ANO X, Nº. 120, JULHO/2000, (www.altavista.com). Acesso em : 29 de novembro de 2001.

Silva¹, Ana Cristina Moraes, *Recuperação de óleos isolantes por adsorção*, *Dissertação de mestrado*, PPGEQ, UFRN, Natal – RN, Março de 2000.

Sun, G. e Shi, W., *Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metais ions from wastewater*. *Ind. Chemi. Res.*, USA: American Chemical Society, V. 37, pág. 1324-1328, 1998.

Sumário Mineral, DNPM (Departamento Nacional da Produção Mineral), Brasília - DF, 2000.

Sumário Mineral, DNPM (Departamento Nacional da Produção Mineral), Brasília - DF, 1990, índice acumulado 1983-1989.

Sutherland, K. L., Wark, I. W., *Principles of flotation*, Melbourne, Australia, Inst. Min. Met. Inc., 1955.

Treybal, Robert E., Operaciones com transferencia de masa, Edicion Revolucionaria, edição impressa sob a licença No. 164 de 24 de Dezembro de 1984.

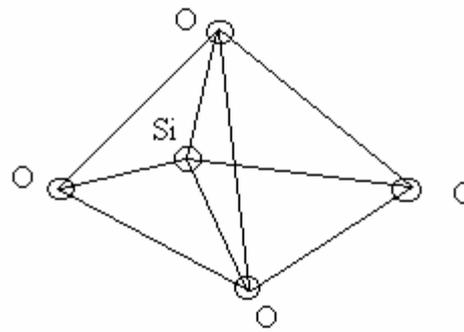
Vlack, Van; Lawrence, H., Princípios de Ciências dos Materiais, São Paulo – SP, Editora Edgard Bucher Ltda, 1970.

Walker, G. F., Vermiculite minerals, em X-Ray identification and crystal structure of clays minerals, 2^a ed. P. 297, por G. Brown, Mineralogical Society, 1961.

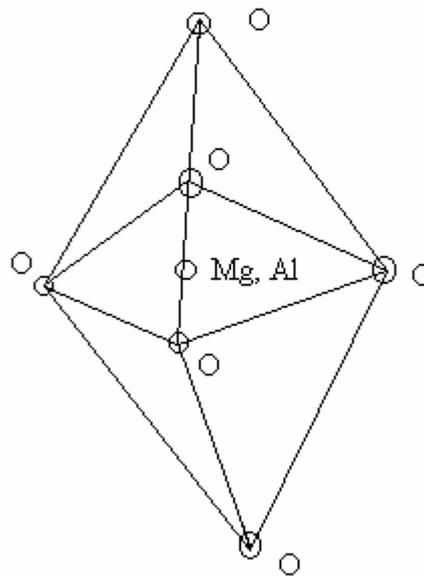
Warth, A. H., The Chemisty and Technology of Waxes, 2^a Edição, Reinhold Publ. Corp., New York, pág. 171, 1956.

ANEXOS

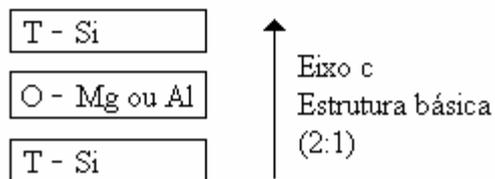
ANEXO 1. Estrutura cristalográfica da Vermiculita.



Tetraedro Básico



Octaedro Básico



Fonte: Luis, 1982.

ANEXO 2. Vermiculita – Principais Estatísticas – Brasil

Discriminação			1998 ^(r)	1999 ^(r)	2000 ^(p)
Produção:	Beneficiada não-expandida	(t)	24 300	23 400 ^(e)	23 400 ^(e)
	Vermiculita expandida	(t)	4 200	3 100 ^(e)	3 100 ^(e)
	Vermiculita não-expandida	(t)	46	12 (*)	6(*)
Importação:		(US\$-FOB)	11 173	4 000	2.000
	Vermiculita expandida	(t)	393	606(**)	777(**)
		(US\$-FOB)	1.238.600	1.308.000	1.247.000
Exportação:	Vermiculita não-expandida	(t)	7 473	7 914 (*)	8.170
		(US\$-FOB)	745 000	744.000	760.000
	Vermiculita expandida	(t)	865	400(**)	1.464
Consumo Aparente ⁽¹⁾ :		(US\$-FOB)	186.000	162.000	76.000
		(t)	16 874	15.516	15.236
	Não-expandida (concentrado)	(R\$/t)	195,36	195,36 ^(e)	195,36 ^(e)
Preço médio (FOB):	Vermiculita expandida	(R\$/m ³)	39,75	40,00 ^(e)	40,00 ^(e)
	Vermiculita não-expandida ⁽²⁾	(US\$/t)	99,57	93,78	93,78
	Vermiculita expandida ⁽³⁾	(US\$/t)	215,03	405,00	405,00
	Vermiculita não-expandida ⁽⁴⁾	(US\$/t)	239,13	333,33	333,33
	Vermiculita expandida ⁽⁵⁾	(US\$/t)	3.055,41	2.158,41	2.158,41

Fontes: DNPM-DIRIN, MDIC-SECEX. (Sumário Mineral, 2000).

Notas: (1) Produção+importação-importação.

(2) Preços médios FOB, base exportação brasileira

(3) Preços médios FOB, base exportação brasileira

(4) Preços médios FOB, base importação brasileira

(5) Preços médios FOB, base exportação brasileira

(-) Dado nulo

(e) Estimado

(p) Preliminar

(r) Revisado

(*) Vermiculita e clorita

(**) Vermiculita e argila

ANEXO 3. Composição aproximada da cera de carnaúba..

Composição	Encontrado por:	
	Findley e Brown (1953) (%)	Warth (1956) (%)
Ésteres alquílicos dos ácidos da cera	87	84-85
Ésteres simples dos ácidos normais	10	5-6
Ésteres de ácidos	5	5-6
Diésteres	19	19-21
Ésteres de hidróxido-ácidos	53	54
Ésteres de hidróxido-saturados	-	38-40
Ésteres de hidróxido-insaturados	-	14-16
Ácidos livres	-	3-3,5
Lactídios	-	2-3
Oxi-álcoois e poliálcoois livres e combinados	0	2,3
Resinas	0	4,6
Hidrocarbonetos	12	1,5-3
Umidade e material mineral	0	0,5-1
Total	99	100

Fonte: Findley e Brown, 1953.
 Prince, 1960.
 Warth, 1956.

ANEXO 4. Composição dos ácidos da cera de carnaúba.

Tipo de ácido	(%)
C ₁₈ (calculado como C ₁₆)	4,0
C ₁₈	3,0
C ₂₀	11,5
C ₂₂	9,0
C ₂₄	30,0
C ₂₆	12,0
C ₂₈	16,5
C ₃₀	7,0

Fonte: Murray, 1953.

ANEXO 5. Composição dos álcoois, glicóis e hidrocarbonetos encontrados na cera de carnaúba.

Composição em álcoois	(%)
C ₂₄ (calculado como C ₂₀)	1,0
C ₂₄ (+ C ₂₆)	4,0
C ₂₈	5,0
C ₃₀	14,0
C ₃₂	51,0
C ₃₄	14,0
Glicóis	2,0
Hidrocarbonetos	0,7
Total	91,7

Fonte: Murray, 1953.

ANEXO 6. Classificação da cera de carnaúba para efeitos comerciais.

Tipo	Nome Sertanejo	Nome Comercial	Marsel (1950)
0	Flor fina	Yellow nº 1	Grupo I
1	Primeira	Yellow nº 2	Grupo II
2	Mediana clara	North Country nº 2	Grupo III
3	Mediana roxa	Fatty Gray	Grupo IV
4	Cauhype	Cauhypa	Grupo V
5	Arenosa	Chalky	Grupo VI
6	Gordurosa	North Country nº 3	Grupo VII

Fonte: Warth, 1956.

ANEXO 7. Propriedades físicas da cera de carnaúba.

Propriedade	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV
Índice de saponificação (%)	70-83	75-79	75-84	70-76
Índice de acidez (%)	1,0-2,0	1,5-4,0	2,5-5,0	3,5-4,5
Ponto de fusão (°C)	82,8-84,4	83,6-84,8	83,2-86,0	84,0-85,2
Flash point (°C)	271,1-326,7	304,4-321,1	271,1-315,6	304,4-321,1
Índice de iodo (%)	9,5-10,6	9,4-10,4	8,8-10,7	8,5-10,2

Fonte: Marsel, 1950.

ANEXO 8. Identificação dos óxidos e método empregado para sua determinação.

Determinação	Identificação
Gravimétrica	Umidade, perda ao fogo, SiO ₂ Al ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O, K ₂ O, CaO (abaixo de 10 %)
Colorimétrico	Fe ₂ O ₃ (<1%), TiO ₂

Fonte: Santos, 1975.

ANEXO 9. Esfericidade em função da porosidade do leito.

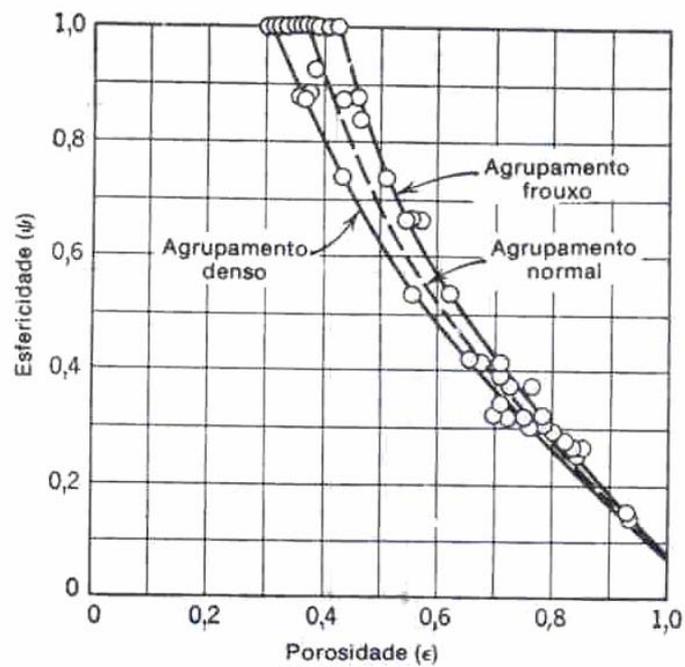


Fig. B-12 Esfericidade em função da porosidade em leitos recheados randomicamente com partículas de tamanho uniforme.² (Com autorização da John Wiley & Sons, copirraite © 1950.)

Fonte: Foust *et al.*, 1982.

ANEXO 10. Dados das vazões na coluna para as alturas de 10, 20 e 35 cm e faixa granulométrica de -10+14 #.

Tempo(min)	Vazão (mL/s) 10 cm	Vazão (mL/s) 20 cm	Vazão (mL/s) 35 cm
10	2,317	1,967	1,700
30	3,517	2,989	2,603
60	3,171	2,632	2,408
120	3,008	2,525	2,226
180	2,956	2,542	2,159
240	2,934	2,465	2,230
300	2,916	2,508	2,158
360	2,900	2,407	2,204
420	2,876	2,473	2,128
480	2,822	2,370	2,032
540	2,699	2,186	1,916
600	2,575	2,060	1,803
900	1,789	1,431	1,234
1080	1,516	1,218	1,049
1260	1,324	1,061	0,908
1440	1,170	0,946	0,801
Vazão média	2,531	2,111	1,847

ANEXO 11. Dados das vazões na coluna para as alturas de 10, 20 e 35 cm e faixa granulométrica de -14+28 #.

Tempo(min)	Vazão (mL/s) 10 cm	Vazão (mL/s) 20 cm	Vazão (mL/s) 35 cm
10	1,850	1,583	1,333
30	2,817	2,389	2,083
60	2,536	2,106	1,928
120	2,407	2,021	1,781
180	2,366	2,033	1,727
240	2,347	1,972	1,784
300	2,333	2,006	1,727
360	2,320	1,926	1,763
420	2,301	1,979	1,702
480	2,258	1,896	1,626
540	2,159	1,749	1,533
600	2,060	1,648	1,442
900	1,431	1,144	0,987
1080	1,218	0,972	0,829
1260	1,061	0,846	0,717
1440	0,941	0,749	0,630
Vazão média	2,025	1,689	1,475

ANEXO 12. Dados das vazões na coluna para as alturas de 10, 20 e 35 cm e faixa granulométrica de -28+35 #.

Tempo(min)	Vazão (mL/s) 10 cm	Vazão (mL/s) 20 cm	Vazão (mL/s) 35 cm
10	1,506	1,278	1,105
30	2,286	1,943	1,692
60	2,061	1,711	1,565
120	1,955	1,641	1,447
180	1,922	1,652	1,404
240	1,907	1,602	1,449
300	1,895	1,630	1,403
360	1,885	1,565	1,433
420	1,870	1,608	1,383
480	1,834	1,541	1,321
540	1,754	1,421	1,245
600	1,674	1,339	1,172
900	1,163	0,930	0,802
1080	0,991	0,793	0,678
1260	0,867	0,693	0,588
1440	0,773	0,616	0,520
1620	0,698	0,556	0,466
1800	0,638	0,508	0,423
1980	0,588	0,467	0,387
2160	0,545	0,433	0,357
2340	0,508	0,403	0,331
2520	0,476	0,377	0,308
2700	0,447	0,353	0,289
Vazão média	1,315	1,090	0,946