

UTILIZAÇÃO DA VERMICULITA COMO ADSORVENTE DE ÓLEO DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Lucas Santos Menezes e Oliveira

Bolsista de Inic. Científica, Eng^a. Química, UFF

José Fernandes de Oliveira Ugarte

Orientador, Engenheiro Químico, D. Sc

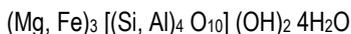
RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar, através de um planejamento fatorial de experimentos, os fatores que influenciaram a obtenção de diferentes graus de expansão da vermiculita, em forno estático, em amostras da Brasil Minérios e União Brasileira de Mineração. Foram analisadas suas características como adsorvente

de óleo derivado do petróleo, uma vez tendo sido expandida e hidrofobizada. Os resultados mostraram que a vermiculita adsorveu uma quantidade considerável de óleo, além de permitir sua reutilização, quando regenerada, uma vez que suas propriedades estruturais e de superfície permaneciam sem alterações significativas.

1 – INTRODUÇÃO

Vermiculita é um aluminossilicato hidratado de ferro e de magnésio, pertencente à família dos filosilicatos, que possui estrutura cristalina micáceo-lamelar com cátions trocáveis em posições interlamelares. Uma representação geral da sua fórmula de uma célula unitária é:



Sua particularidade é que quando aquecido a 800-1000 graus expande-se abruptamente na direção axial aumentando seu volume em até 20 vezes, devido a vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas. Esse fenômeno é chamado de exfoliação e faz com que a vermiculita expandida tenha uma baixa densidade (entre 0,15 g/cm³ e 0,25 g/cm³), uma grande área superficial específica, seja inerte, adsorvente, isolante térmico e acústico, resistente ao fogo e muito poroso. Essas características o fazem um material com alta capacidade de troca catiônica, tendo o potássio e o magnésio como principais cátions trocadores. A

vermiculita é comercializada sempre na sua forma expandida, possuindo inúmeras aplicações nos seguintes setores:

Agricultura – Condicionamento de solos, componente de liberação lenta de nutrientes, suporte para inseticidas, condicionador de sementes, suporte para micronutrientes;

Construção civil – Blocos e placas de isolamento térmico e acústico, enchimento;

Indústria química – Catalisador de reações orgânicas;

Cerâmica - Refratários isolantes, concretos isolantes;

Meio Ambiente – Remediação de solos contaminados por petróleo.

2 – OBJETIVO

Nesta etapa do projeto estudou-se a cinética de adsorção e dessorção de concentrados de vermiculitas, na forma expandida, em óleo derivado do petróleo, baseado no estudo da caracterização tecnológica (UGARTE *et al*, 2004) onde foram realizadas as seguintes técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflectância Difusa (IVTF-RD), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS

Foram utilizadas amostras de vermiculita de granulometria superfina (partículas entre 0,5 mm e 1,0 mm) cedidas pelas empresas Brasil Minérios (BM) e União Brasileira de Mineração (UBM), situadas respectivamente, nos estados de Goiás e Paraíba. As amostras em sacos de 5kg foram quarteadas e separadas em alíquotas de 0,5 kg e 1,0 kg para realizar os ensaios de adsorção e dessorção.

3.2 – METODOLOGIA

3.2.1 - FATOR DE EXPANSÃO (FE)

A expansão dos concentrados das amostras de vermiculita, da BM e da UBM, foi realizada, por meio de um planejamento fatorial de experimentos com dois níveis e três fatores (2³), onde se variou a temperatura de

expansão, o tempo de exposição ao calor e a massa de vermiculita. Foram realizados oito experimentos para cada concentrado de vermiculita, totalizando 16 experimentos. A matriz de experimentos com dois níveis (+) e (-) e três fatores (X_1 , X_2 e X_3) dado por oito experimentos é apresentado na Tabela 1, onde X_1 , X_2 e X_3 são, respectivamente, temperatura de expansão (em °C), tempo de exposição (em minutos) e massa da amostra (%).

Tabela 1 - Matriz de Experimentos do Planejamento Fatorial 2³

Experimento	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	Y
1	-	-	-	700	5	40	Y_1
2	+	-	-	900	5	40	Y_2
3	-	+	-	700	10	40	Y_3
4	+	+	-	900	10	40	Y_4
5	-	-	+	700	5	60	Y_5
6	+	-	+	900	5	60	Y_6
7	-	+	+	700	10	60	Y_7
8	+	+	+	900	10	60	Y_8

O fator de expansão (FE) foi calculado pela equação $FE = V_1/V_2$, onde V_1 e V_2 correspondem respectivamente aos volumes de vermiculita expandida e crua. Os experimentos de expansão foram realizados em forno estático do tipo muffa.

O modelo do planejamento proposto, para os experimentos de expansão, é dado pela Equação 1,

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_{12} + b_{13}X_{13} + b_{23}X_{23} + b_{123}X_{123} \quad (1)$$

onde Y representa a resposta desejada, b_0 o valor médio de resposta Y; b_1 , b_2 e b_3 representam respectivamente os efeitos dos fatores X_1 , X_2 e X_3 ; b_{12} , b_{13} e b_{23} representam os efeitos das interações entre os fatores dois a dois e, b_{123} representa o efeito da interação entre os três fatores.

A matriz para o cálculo dos efeitos é apresentada na Tabela 2, e são calculados pela Equação 2:

$$\text{Efeito} = \{[(? \text{ respostas para o nível (+)}) - [(? \text{ respostas para o nível (-)})]\} / r^{k-1} \quad (2)$$

onde r representa o número de níveis e k o número de fatores.

Para o cálculo do efeito b_0 , utiliza-se r^k no denominador da Equação 2.

Tabela 2 - Matriz para o cálculo dos efeitos

Experimento	i	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁₂₃	Y
1	+	+	+	-	+	+	+	-	Y ₁
2	+	-	+	-	-	-	+	+	Y ₂
3	+	+	-	-	-	+	-	+	Y ₃
4	+	-	-	-	+	-	-	-	Y ₄
5	+	+	+	+	+	-	-	+	Y ₅
6	+	-	+	+	-	+	-	-	Y ₆
7	+	+	-	+	-	-	+	-	Y ₇
8	+	-	-	+	+	+	+	+	Y ₈
Efeito	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃	

3.2.2 – ADSORÇÃO

Inicialmente, as amostras de vermiculitas expandidas foram submetidas a uma modificação na sua superfície, através da hidrofobização, que consistiu na adição de óleo de linhaça à vermiculita, na razão de 10% em massa, aquecido, em estufa, por 24 horas a temperatura de 110 °C (FRANÇA, 2001). A amostra foi embalada a vácuo para impedir os efeitos da umidade na superfície da amostra hidrofobizada.

Os estudos realizados em escala de laboratório mostraram que a vermiculita hidrofobizada apresenta uma capacidade maior de sorção de compostos apolares, além não adsorver água em sua estrutura.

Para os ensaios de adsorção foi usada uma razão vermiculita-óleo de 1:7, em uma cuba com capacidade para 20 L de água, onde se colocou 70g de óleo combustível SAE 40 da marca Falub, conforme propriedades físicas

apresentadas na Tabela 3. Uma massa de 10 g de vermiculita foi colocada sobre o óleo, no intervalo de 10 a 50 minutos, com o objetivo de estudar o percentual de óleo adsorvido com o tempo, a eficiência da adsorção, e a concentração residual de óleo que permaneceu no leito.

Tabela 3 – Propriedades físicas do óleo FALUB SAE-40

Peso Específico a 20°C		0,89
Viscosidade Cinemática	40 °C	167 cST
	100 °C	14,8 cST
Índice de Viscosidade		108
Ponto de fluidez		-27°C
Ponto de flash		235°C

3.2.3 – DESSORÇÃO

Para os ensaios de dessorção, a vermiculita, impregnada com óleo, foi retirada do leito, e aquecida a 60°C, em banho-maria com agitação constante, com o objetivo de diminuir a viscosidade do óleo, seguido de filtragem a vácuo. Assim como nos ensaios de adsorção, foram também analisadas as quantidades dessorvida, a eficiência e a concentração residual de óleo que permaneceu na estrutura da vermiculita.

3.2.4 – SEGUNDA ADSORÇÃO / DESSORÇÃO

Foram utilizadas condições brandas nos ensaios de dessorção de óleo, de modo que a vermiculita não perdesse a sua hidrofobicidade, nem as suas propriedades estruturais, para que pudesse ser reaproveitada em ensaios futuros. Para isso, estudou-se o seu comportamento perante um segundo ensaio de adsorção e dessorção de óleo de acordo com os métodos descritos anteriormente.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os ensaios em forno estático com os dois tipos de vermiculita (Brasil Minérios e UBM), notamos que o fator determinante para estimar o grau de expansão é a temperatura do forno (X_1), em relação ao tempo de exposição e

massa de vermiculita. Para corroborar a linearidade do modelo, uma análise experimental no ponto médio (b₀) dos três fatores foi realizada, nas seguintes condições: temperatura de expansão 800°C, tempo de exposição 7,5 minutos e massa de amostra 50% em peso. Comparando-se esses valores, observa-se que não há variação significativa entre os modelos teóricos e experimentais, indicando que o modelo linear proposto descreve adequadamente o comportamento do FE no intervalo de variáveis estudado.

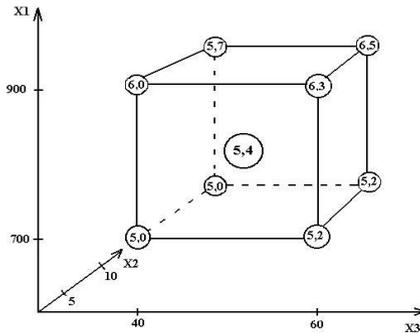


Figura 1 - Representação gráfica para o fator de expansão (FE) da vermiculita BM, dos experimentos executados de acordo com o planejamento fatorial.

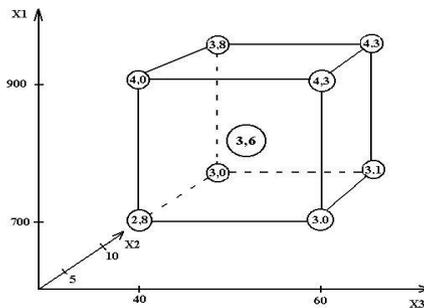


Figura 2 - Representação gráfica para o fator de expansão (FE) da vermiculita UBM, dos experimentos executados de acordo com o planejamento fatorial.

Os valores do FE encontrados nessas condições foram 5,4 e 3,6 e estão representados no centro de cada cubo nas Figuras 1 e 2. Para a vermiculita da BM o melhor resultado do FE (6,5) foram para as condições no nível (+), ou seja, temperatura de 900°C, tempo de 10 minutos e massa de 60% em peso. Já para as amostras da UBM nas mesmas condições obteve-se FE de 4,3 (Figura 2).

A diferença de valores observadas no FE, entre as amostras estudadas pode ser atribuído pela presença de fases mineralógicas presentes nos concentrados de vermiculita que não foram expandidas. No estudo de caracterização (UGARTE *et al.*, 2004) além da vermiculita, foram identificadas outras fases: Hidrobiotita e flogopita (BM); talco, quartzo e magnésio hornblenda (UBM).

Para os ensaios de adsorção de óleo, utilizando vermiculita da Brasil Minérios, observou-se que a vermiculita atingiu um patamar de saturação da quantidade de óleo em sua estrutura, após um tempo de 10 minutos. A eficiência dos experimentos não passou de 60% (Figura 3) devido a utilização de uma massa de vermiculita pequena, ocasionando numa massa de óleo residual no leito de 30 gramas (Figura 4). Podendo alcançar resultados promissores com o uso de massas maiores.

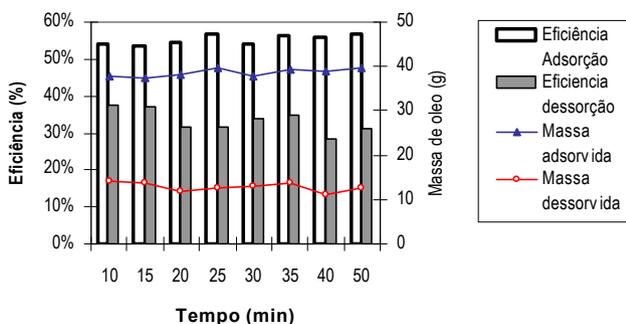


Figura 3 – Representação Gráfica da eficiência e da massa de óleo versus o tempo para adsorção e dessorção

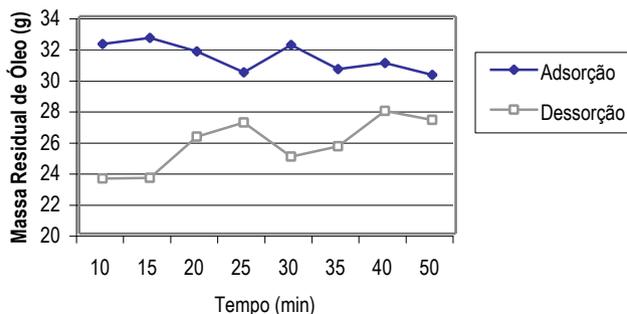


Figura 4 – Representação gráfica das massas residuais de óleo presente na água e na vermiculita para adsorção e dessorção respectivamente

Nos ensaios de dessorção, verificou-se que as quantidades de óleo dessorvidas são muito pequenas, devido a ineficiência dos presentes métodos (aquecimento seguido de filtração a vácuo) em retirar todo o óleo presente nos interstícios das amostras de vermiculita. A Figura 4 mostra que permaneceram 25 g de óleo, em média, na estrutura da vermiculita, após os ensaios de dessorção, interferindo nos ensaios de segunda adsorção e dessorção (Figuras 5 e 6 respectivamente), onde a capacidade da vermiculita de adsorver óleo ficou reduzida em até 50%.

Os ensaios de segunda adsorção e dessorção mostraram que a segunda adsorção teve resultados abaixo do esperado, pois a vermiculita já saturada de óleo em sua estrutura, acumulou óleo apenas em sua superfície. Conseqüentemente, a segunda dessorção obteve eficiência de até 80 %, pois não retirou óleo da estrutura da vermiculita e sim da sua superfície.

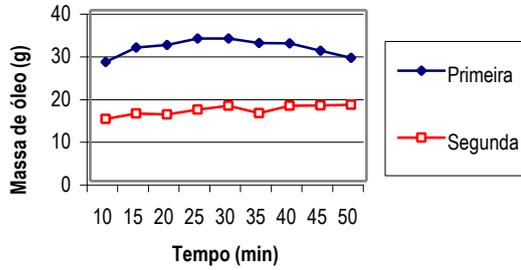


Figura 5 – Representação gráfica comparativa entre a primeira e a segunda adsorção de óleo

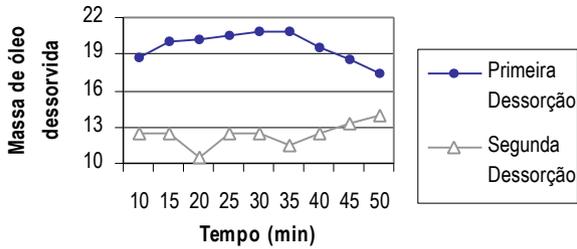


Figura 6 – Representação Gráfica comparativa entre primeira e segunda desorção de óleo

5 – CONCLUSÃO

Depois de realizados os estudos de cinética de adsorção e dessorção, concluiu-se que a vermiculita expandida hidrofobizada adsorve óleo em seus interstícios até chegar em um patamar de saturação onde a partir daí, a quantidade adicional de óleo adsorvido é pequena. Comprovamos que esse patamar é atingido após um tempo de 10 minutos. Os índices percentuais de dessorção de óleo apresentaram resultados abaixo do esperado devido à ineficiência dos presentes métodos em retirar o óleo da estrutura da vermiculita. Outras técnicas de dessorção de óleo, como extração por solvente, estão sendo estudadas. Um estudo detalhado de como se comporta a curva de adsorção, antes de atingir o patamar de saturação de óleo na estrutura da vermiculita, para tempos inferiores a 10 minutos, é necessário para que se possa definir o tempo ótimo de contato da vermiculita com o óleo. Estudos complementares de adsorção, usando diferentes razões vermiculita-óleo (1:2 até 1:6), estão sendo realizados para elucidar melhor a cinética de adsorção e dessorção de óleo.

6 – BIBLIOGRAFIA

- França, S.C.A. (2001) "Utilização da Vermiculita como Adsorvente de Compostos Orgânicos Poluentes", Relatório Técnico, Cetem/MCT 20p.
- Martins, J. (1998) "Novos Aspectos na Produção e Utilização da Vermiculita Expandida e Hidrofobizada". Revista Escola de Minas, Ouro Preto 51(1) 5p.
- Luz, A.B. da; Sampaio, J.A.; Monte, M.B. de M.; Almeida, S.L.M. de (2003) "Tratamento de Minérios" CETEM/MCT, 3ª Edição, 850p.
- Ugarte, J. F. de O., et al (2004) – "Comparação Estatística do Fator de Expansão de Concentrado de Vermiculita", CETEM/MCT, 8p.