

## ESTUDO EXPLORATÓRIO DA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE VERMICULITA HIDROFOBIZADA EM EMULSÕES.

D.M. Silveira<sup>1</sup>, J. Martins<sup>1</sup>, T.M.S. Melo<sup>2</sup>, L.F. Gil<sup>2</sup>

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – Escola de Minas – Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário, Morro do Cruzeiro, s/n. CEP 35.400-000- Ouro Preto-MG

E-mail: [dalila@mineral.cm.ufop.br](mailto:dalila@mineral.cm.ufop.br)

2 – Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas – Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário, Morro do Cruzeiro, s/n. CEP 35.400-000- Ouro Preto-MG.

### RESUMO

Os efluentes industriais originados das indústrias de aço, laminação, fundição, mineração e acabamento de metais, se encontram em sua maioria emulsificados. Estas emulsões são normalmente denominadas emulsões óleo/água (O/A) e são originadas nessas indústrias através do resfriamento e lubrificação de máquinas etapas necessárias em diferentes operações. A maioria das indústrias que possuem emulsões óleo/água em seus tanques de rejeito utilizam métodos mecânicos não muito eficientes para a retirada destes óleos emulsionados. Uma alternativa para a melhor retirada desse óleo seria a desestabilização desta emulsão e posterior utilização de materiais adsorventes com afinidade a compostos apolares. Neste caso, foi utilizado a vermiculita hidrofobizada e uma emulsão de água e ácido oléico. Foi feito um estudo da eficiência de quebra da emulsão avaliando a turbidez da mesma e posteriormente foram realizados testes de adsorção para comparar a eficiência da vermiculita hidrofobizada, em uma emulsão estabilizada e em uma emulsão desestabilizada, tentando assim, disponibilizar métodos mais eficientes para a separação de substâncias que se encontram na forma de emulsão. Para desestabilização da emulsão foram utilizados dois sais, um inorgânico  $\text{CaCl}_2$  (Cloreto de Cálcio) e um orgânico  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBr}$  (Brometo de tetrametilamônio), nas concentrações de 2% p/v. Suas eficiências foram comparadas após 1h e 24h de repouso. O estudo foi realizado a temperatura ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: vermiculita; emulsão óleo-água; desestabilizadores.

## 1. INTRODUÇÃO

Segundo a Organização dos Estados Americanos (OEA), as atividades de maior contribuição para esta situação são as atividades mineiras e metalúrgicas, pois utilizam um grande volume de água e são responsáveis pela liberação de grandes volumes de resíduos aquosos contendo diversos elementos tóxicos (RUBIO E TESSELE, 2002). No caso das atividades de mineração a poluição das águas não se deve somente ao fato da presença de reagentes próprios de flotação, mas também, pela presença de óleos e lubrificantes de outras partes do processamento do minério. E estes reagentes são então lançados em bacias de rejeitos normalmente sob a forma de emulsão.

Com o intuito de recuperar estas substâncias poluidoras e disponibilizar a recirculação da água nos respectivos processos, são utilizados materiais de ação adsorvente como a vermiculita hidrofobizada.

O termo vermiculita pode ser utilizado para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos, sendo sua composição variável (GRIM, 1968). Uma representação geral da célula unitária do mineral pode ser expressa pela fórmula  $(Mg,Fe)_3[(Si,Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot 4H_2O$ .

A vermiculita, quando aquecida lentamente, desidrata-se ocasionando a contração da sua estrutura. Mas, quando a perda dessas moléculas de água acontece de forma rápida, como num aquecimento brusco a altas temperaturas (entre 800 - 1100°C), a vermiculita apresenta a propriedade de esfoliar. Neste processo, a água de hidratação contida entre suas intercâmbias se transforma em vapor, saindo de forma bruta e irreversível, afastando as lamelas do mineral na direção perpendicular ao plano das placas, provocando um aumento de até 30 vezes seu volume (GRIM, 1968; LUZ, et al, 2001).

A vermiculita hidrofobizada é produzida a partir da vermiculita expandida com a utilização de reagentes como derivados de silicose segundo processo de hidrofobização desenvolvido e patenteado por Martins (1991).

Como existem vários tipos de contaminação de água por compostos apolares, neste trabalho será estudada a contaminação por meio de emulsão de óleo em água, sendo o óleo utilizado o principal componente dos óleos vegetais empregados na flotação de minérios fosfáticos, o ácido oléico. A tabela 1 mostra a porcentagem de ácido oléico presente nos principais óleos vegetais.

**Tabela 1.** Teor percentual médio de ácido oléico presente nos diferentes óleos vegetais (ANVISA, 1999)

Óleos Vegetais	(%) Ácido Oléico
Algodão	13,0-44,0
Amendoim	35,0-72,0
Arroz	40,0-50,0
Canola	53,0-70,0
Grassol	14,0-35,0
Milho	24,0-42,0
Soja	19,0-30,0
Babaçu	9,0-20,0
Coco	5,0-10,0
Palma	36,0-47,0
Palmiste	12,0-19,0
Oliva	55,0-83,0
Tall oil	59,3

Na flotação o ácido oléico é utilizado como um coletor, cuja função principal é alterar a superfície do mineral, que passa de caráter hidrofílico para hidrofóbico. Este processo ocorre pela adsorção dos íons do coletor na superfície do mineral reduzindo a camada hidratada e tornando possível a formação do contato entre a bolha de ar e o mineral (PERES, 2003).

O ácido oléico é classificado segundo Wills (1992) como sendo um reagente aniônico porque quando dissociado apresenta carga negativa segundo a equação 1 que representa a dissociação para ácidos graxos em geral.



Equação 1

Observa-se que concentrações do íon carboxilato ( $\text{RCOO}^-$ ), e da espécie molecular ( $\text{RCOOH}$ ), em solução dependem do pH da solução. Em pH ácido predomina a forma molecular  $\text{RCOOH}$ , e em pH básico predomina a forma iônica  $\text{RCOO}^-$  (FUERSTENAU, 1985).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizam-se o mineral vermiculita expandido e hidrofobizado de granulometria fina (variando entre 2,0 e 1,0 mm) originados dos Estados do Piauí (VHFP) e de Goiás (VHFG) para a realização dos testes de adsorção em uma emulsão de óleo em água. O óleo utilizado foi o ácido oléico, um reagente de importância na flotação de minérios fosfáticos.

Inicialmente realizou-se a medida de turbidez para comprovar a estabilidade da emulsão que foi formada apenas pela agitação mecânica sem adição de nenhum estabilizador. Foram realizados testes de desestabilização com diferentes sais, sendo eles Cloreto de cálcio, Brometo de tetrametilamônio e Sulfato de alumínio, com a finalidade de averiguar qual seria mais eficiente quando aplicado à emulsão formada anteriormente. Posteriormente foram realizados os testes de adsorção com o mineral vermiculita. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente e em pH 6. Os procedimentos para cada etapa citada anteriormente são descritos abaixo.

### 2.1. Estabilização da emulsão óleo-água

Em 100mL de água deionizada adicionou-se 0,250g de ácido oléico. Em um agitador magnético da marca QUIMIS modelo 261.2, agitou-se o óleo e a água variando o tempo de agitação em 5, 10, 15, 20, 25, 30 minutos, para promover a formação da emulsão. Após a elaboração da emulsão, em um espectrofotômetro da marca MERCK modelo SQ 118, realizou-se medidas de turbidez da emulsão logo após a sua formação e após 1h, 3h, 5h, 6h, e 21h de repouso.

### 2.2. Desestabilização da emulsão óleo-água

Após a elaboração da emulsão estável, (obtida pela análise de turbidez), adicionou-se o desestabilizante no sistema descrito no item acima em uma concentração de 2,0% p/v. Após a adição do desestabilizador foi feita a medida da turbidez da emulsão após 30 minutos, 1 hora e 24 horas. Para comparação dos resultados de turbidez também foi realizado um teste sem a adição de desestabilizador.

### 2.3. Adsorção após desestabilização da emulsão óleo-água

Sobre o conjunto desestabilizado descrito anteriormente e o branco foram adicionados 0,500g do adsorvente. A mistura foi mantida sob agitação branda, através de mesa agitadora por tempo determinado. Após este tempo, separou-se a fase sólida da fase aquosa através de filtração a pressão reduzida. A fase sólida (adsorvente e óleo) foi seca durante 5 horas a uma temperatura de 50°C. Após este tempo deixou-se este material atingir a temperatura ambiente e procedeu-se a pesagem.

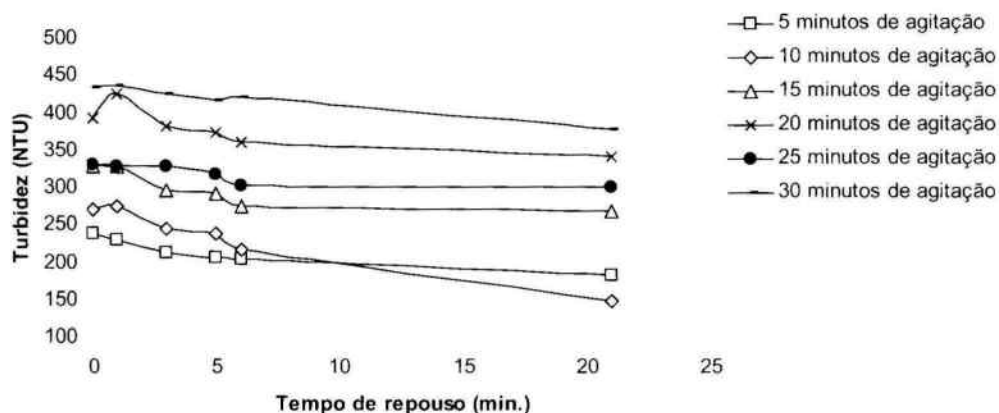
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Estabilidade da Emulsão

Os testes envolvendo emulsões exigiram inicialmente uma avaliação da estabilidade da emulsão, neste caso foi necessário realizar testes para estabelecer um tempo para formação de uma emulsão estável. Para a realização dos testes de turbidez que indicariam a estabilidade da emulsão foi necessário utilizar a quantidade de 0,250g de ácido oléico, devido ao limite de detecção do aparelho. Para uma quantidade maior de ácido oléico não foi possível realizar a medida de turbidez.

**Tabela 2.** Variação do turbidez com o tempo de agitação para formação da emulsão.

Tempo (h)	Turbidez (NTU)					
	5' agitação	10' agitação	15' agitação	20' agitação	25' agitação	30' agitação
0,02	237	270	327	393	331	432
1	228	274	328	426	329	435
3	213	244	296	382	328	425
5	204	237	292	372	316	416
6	203	215	274	342	303	420
21	181	147	267	361	300	378
<b>Variação da turbidez (NTU)</b>	<b>56</b>	<b>123</b>	<b>60</b>	<b>32</b>	<b>31</b>	<b>54</b>

**Figura 1.** Variação da turbidez em diferentes tempos de agitação da emulsão.

Os resultados mostrados na tabela 1 e ilustrados na figura 1 mostram que após um tempo de 21 horas de descanso a emulsão apresentou uma menor turbidez em relação a turbidez inicial em todos os tempos de agitação, porém, a menor variação da turbidez ocorreu para um tempo de agitação igual a 25 minutos; indicando a formação de uma emulsão mais estável.

### 3.2. Desestabilização da emulsão

Após a determinação do melhor tempo para formação de uma emulsão procurou-se relacionar a capacidade de adsorção da vermiculita em uma emulsão estável e em uma emulsão desestabilizada. Para os testes de desestabilização foram utilizados três diferentes desestabilizadores.

**Tabela 3.** Valores de turbidez para diferentes desestabilizadores.

Desestabilizadores	Tempo de medição de turbidez			
	0,02h	0,5h	1h	24h
CaCl <sub>2</sub>	394	351	329	31
C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NBr	392	353	331	33
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	422	379	359	85
Medida de turbidez (NTU)				

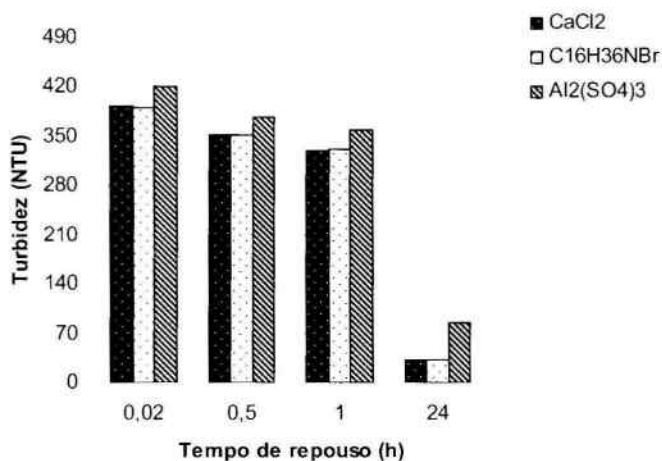


Figura 2. Desestabilização da emulsão óleo água utilizando diferentes destabilizadores.

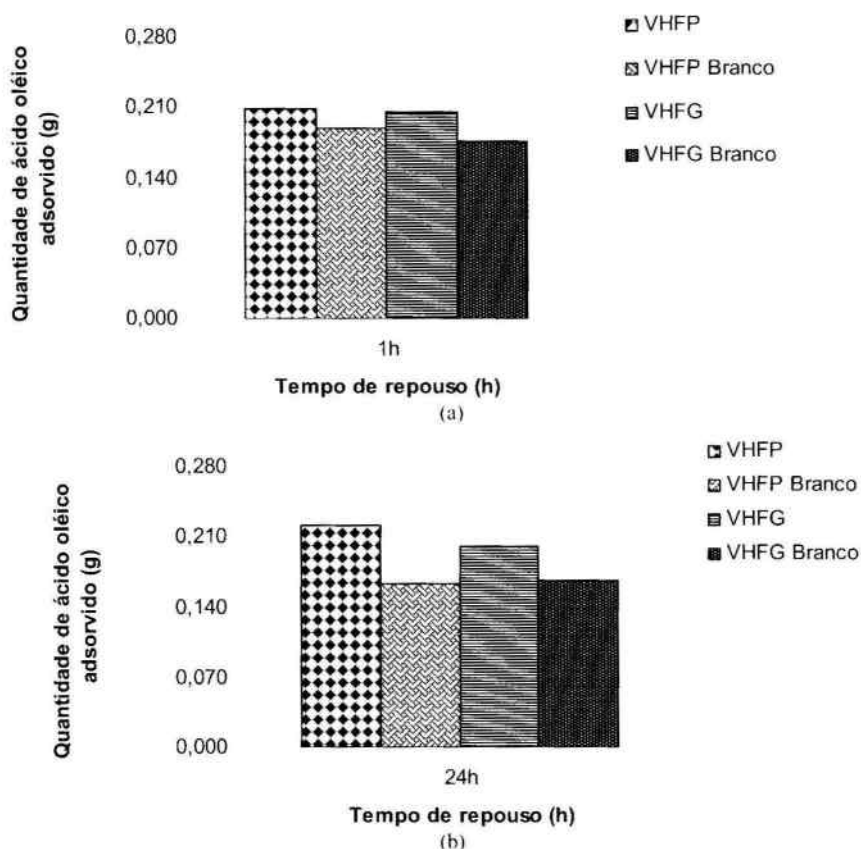
A literatura relata alguns destabilizadores de eficiência comprovada e de facilidade em aquisição para desestabilização de emulsões. Foram selecionados, para este trabalho, os sais cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) segundo Rios et al. (1998); e cloreto de tetrametilamônio ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBr}$ ) segundo Jansson e Pes (1994); e o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) que é um sal amplamente empregado em estações de tratamento de água com a função de coagulante.

Dentre os três reagentes utilizados o cloreto de cálcio e o cloreto de tetrametilamônio apresentaram comportamentos semelhantes quanto a turbidez medida após 30 min, 1h e 24h. Os dois reagentes tiveram a turbidez diminuída com o passar do tempo, indicando que a emulsão estava desestabilizando mais rapidamente do que com a utilização do sulfato de alumínio. Após a obtenção desses resultados utilizamos o reagente  $\text{CaCl}_2$  que apresentou melhor eficiência na desestabilização para realização dos testes de adsorção. Os resultados de adsorção utilizando este destabilizante são mostrados na tabela 4 e na figura 3.

Tabela 4. Quantidade de ácido oléico adsorvido utilizando  $\text{CaCl}_2$  como destabilizador.

Adsorvente	Q (g) Após 1h de repouso	Q (g) Após 24h de repouso
VHFP	0,208	0,221
VHFP branco	0,190	0,163
VHFG	0,206	0,201
VHFG branco	0,176	0,166

Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.



**Figura 3.** Quantidade de ácido oléico adsorvido em VHFP (a) e VHFG (b) utilizando  $\text{CaCl}_2$  como desestabilizador.

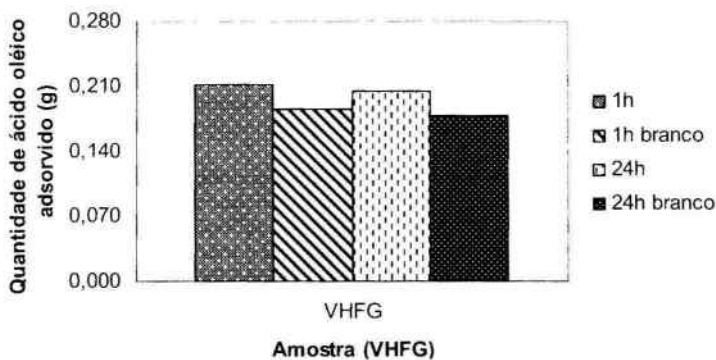
Através destes resultados descritos acima na tabela 4 e na figura 3, nota-se que tanto após 1h de repouso quanto após 24h de repouso a emulsão que continha o sal cloreto de cálcio, ou seja, a emulsão desestabilizada apresentou maior quantidade adsorvida de ácido oléico do que a emulsão padrão (emulsão sem sal), estável. Este comportamento foi semelhante para as duas vermiculitas hidrofóbicas a de Goiás e do Piauí.

Vale a pena salientar que nos gráficos da figura 3 ocorre uma baixa adsorção de ácido oléico após 24h comparando com 1h. Neste caso ocorre uma inversão de quantidade adsorvida, pois se para 24h de repouso tem-se um decréscimo de turbidez como mostrado na figura 2 esperava-se que a adsorção fosse maior o que não ocorreu. Procurando entender esse comportamento foi realizado o mesmo teste de adsorção para o cloreto de tetrametilamônio, porém apenas para uma vermiculita hidrofóbica, somente para averiguar se o problema seria devido ao sal utilizado. E os resultados são apresentados na tabela 5 e na figura 4.

**Tabela 5.** Quantidade de ácido oléico adsorvido utilizando  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBr}$  como desestabilizador.

Tempo de repouso (h)	Q (g/g) para VHFG
1	0,422
1 (branco)	0,369
24	0,409
24 (branco)	0,358

Q - Quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de VHFG.



**Figura 4.** Quantidade de ácido oléico adsorvido em VHFG utilizando  $C_{16}H_{36}NBr$  como desestabilizador.

E o comportamento de adsorção para este sal orgânico é o mesmo do anterior, ou seja, após 24h a quantidade adsorvida se apresenta ligeiramente menor que após 1h de repouso.

#### 4. CONCLUSÃO

O estudo exploratório mostra que a desestabilização de emulsões é um caminho adequado para a limpeza de água contaminada com baixos teores de óleo, uma vez que os métodos mecânicos não são muito eficientes. Os sais Cloreto de cálcio e Brometo de tetrametilamônio mostraram-se bastante eficientes como desestabilizadores. A desestabilização da emulsão proporcionou um considerável aumento na adsorção pela vermiculita hidrofobizada.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482\\_99.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm)>. Acesso em: 15 jun. 2004.
- Fuerstenau, D.W. Chemistry of flotation. New York: Society of Mining Engineers, 1985.
- Grim, R. E. Clay mineralogy. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1968, 596p.
- Jabsson, M.; Pes, M.A. Demulsification of dilute oil/water emulsions with organic electrolytes. Journal of colloid and interface science. 163, p. 512-514, 1994.
- Luz, A. B. et al. UBM União Brasileira de Mineração. In: SAMPAIO, J. A. LUZ, A. B. LINS, F. F. (Ed.). Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. p.377-382.
- Martins, J. Processo aperfeiçoado de hidrofobização de vermiculita expandida. BR nº PI 900405, 8 ago.1990, 25 fev. 1991.
- Peres, A.E.C. Flotação. Notas de aula da disciplina Flotação da Pós Graduação em Engenharia Mineral. Departamento de Engenharia de Minas/UFOP, Ouro Preto, 2003.
- Rios, G. et al. Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. Colloids Surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects. 138, p. 383-389, 1998.
- Rubio, J.; Tessele, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In: LUZ, A.B. et al. (Ed.). Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro: CETEM, 2002. p.639-700.
- Wills, B.A. Mineral processing technology. 5. ed. New York: Pergamon Press, 1992, 855p.