

ESTUDO DO DESEMPENHO DE MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS NA SEPARAÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA EM EMULSÕES SINTÉTICA

C. E. PEREIRA¹, A. M. SILVA¹, B. V. SOUSA¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Unidade Acadêmica
de Engenharia Química, Campina Grande – PB

Email: dudaduda5@gmail.com, bianca@deq.ufcg.edu.br

RESUMO

Geopolímero é um material alternativo do concreto padrão possuindo desempenho mecânico igual ou superior ao cimento Portland, com alta capacidade de adsorção. Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de separação do óleo/água utilizando material geopolimérico de emulsões sintéticas. Os resultados obtidos foram analisados através do planejamento experimental, utilizando o Software Statistica7. Três precursores foram selecionados para a síntese: lama de bauxita, cinza da casca de arroz e metacaulim. O material obtido foi curado a 60 °C por 6h e em seguida, a temperatura ambiente por até 28 dias. A capacidade de remoção foi avaliada utilizando emulsões óleo/água com concentrações de 150ppm. Verificou-se que os materiais geopoliméricos apresentam grande potencial no processo de separação óleo/água

Palavras Chaves: Geopolímero, emulsões, resistência flexão, capacidade de remoção

INTRODUÇÃO

Com o aumento da poluição ambiental, gerado pelo fruto da atividade indústrias, os órgãos de controle ambiental têm revisado as leis e cobrado limites mais rigorosos para o descarte de efluentes. Águas residuais oleosas são um dos principais poluentes do ambiente aquático. Isto é devido à emissão de uma variedade de efluentes industriais oleosos a partir de fontes tais como refinarias, indústrias petroquímicas e transporte ⁽¹⁾.

Devido aos riscos ambientais, dos efluentes gerados da indústria petróleo, é necessário tratamento antes do descarte. O tratamento desses efluentes pode resultar na melhoria da separação óleo/água, a melhoria da qualidade da água, recuperação de petróleo, reusa de água e cumprimento licença ambiental ⁽²⁾.

Uma emulsão é uma mistura de dois ou mais líquidos imiscíveis, sendo um líquido na fase dispersa e outro na fase contínua. A fronteira entre as fases dispersa e contínua é chamada a interface. Óleo imiscíveis na água é geralmente na forma livre ou sob forma dispersa instável ⁽³⁾.

Existem muitas técnicas disponíveis para separação de emulsões de óleo e água, incluindo uma variedade de filtros, doseamento de produtos químicos, osmose reversa, separação por gravidade, ultra-filtração, de micro-filtração de, os processos biológicos, flotação por ar e, biorreator de membrana, coagulação química, eletrocoagulação e eletroflotação. Uma técnica utilizada para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos em água é o processo de adsorção, a qual envolve a separação de substâncias a partir de uma fase para a superfície ⁽⁴⁾.

Geopolímeros são polímeros inorgânicos a base de óxido aluminossilicatos amorfo a semi-cristalinos, é possível obter uma redes 3D (tridimensionais) com ligações cruzadas, irregulares e de baixa mobilidade ⁽⁵⁾. A obtenção do geopolímeros pode ser a partir de uma variedade de subprodutos industriais e resíduos, como por exemplo, argilas ativadas termicamente, escória de alto forno, cinzas volantes de carvão, zeólitas,

caulino, metacaulin e escória de aço, os quais podem reagir com soluções alcalinas para produzir um endurecido materiais ⁽⁶⁾.

Os materiais geopoliméricos vêm se tornando uma solução viável para o tratamento de efluentes oleosos, com sua capacidade de adsorção, o que proporciona um desenvolvimento sustentável e de baixo custo, onde os resíduos industriais precisam ser tratados e armazenados sobre condições ambientais críticas. Esta tecnologia pode ser aproveitada para revolver os desafios econômicos e ambientais enfrentados pelas indústrias ⁽⁷⁾.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de separação do óleo/água utilizando material geopolimérico de emulsões sintéticas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do material geopolimérico

Neste trabalho foi adotado o planejamento experimental de delineamento de misturas, utilizando o Software Statistica7, com o objetivo de desenvolver uma metodologia para otimizar a mistura dos resíduos sólidos. Três matérias foram selecionadas para a síntese: lama de bauxita, CCA e metacaulim. As relações dos resíduos sólidos foram determinadas por meio do diagrama de fase ternária triangular esquemático apresentado na Figura 1.

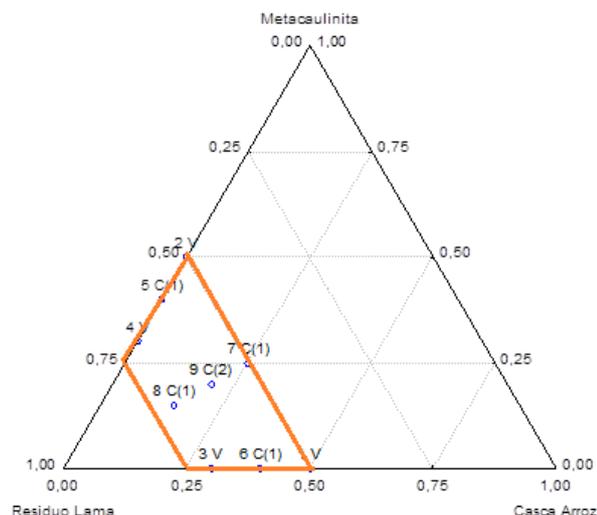


Figura 1 – Diagrama de fase ternária triangular esquemático da lama de bauxita, CCA e metacaulim.

A preparação da pasta geopolimérica foi realizada baseada em CHENG *et al.* ⁽⁸⁾. Inicialmente, a lama de bauxita e a CCA, foram misturados manualmente. A esta mistura foram adicionados a solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 12 mol/L sob agitação mecânica até obter uma mistura homogênea. O material obtido foi moldado e curado em estufa por 6h a 60 °C. Após esse período o material permaneceu em temperatura ambiente, por até 28 dias.

Preparação das emulsões óleo/água

Para a obtenção da emulsão na concentração de óleo 50, 100 e 150 ppm utilizou-se o óleo lubrificante mineral. Após a realização de cálculos obteve-se a concentração inicial de óleo em solução. Após adição do óleo, a amostra foi agitada a 17000 rpm por 20 minutos para garantir a completa formação da emulsão água e óleo. As Tabelas 1 e 2 apresentam a matriz das variáveis de entrada utilizadas no Planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o óleo sobre o material geopolimérico.

Tabela 1. Níveis reais e codificados das variáveis do Planejamento fatorial 2².

Variáveis	Níveis
Concentração de óleo em solução (ppm)	(-1) = 100 (0) = 150 (+1) = 200
Tempo de agitação	(-1) = 1 hora (0) = 2 horas (+1) = 3 horas

Tabela 2. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2² incluindo o ponto central.

Variáveis	Concentração inicial (Co)	Tempo de agitação (A)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Realização dos ensaios de banho finito

O ensaio foi realizado seguindo-se a matriz de ensaios. Pesou-se 0,5 g de geopolímero e colocou-a em contato com 50 mL das emulsões com concentrações. O conjunto (emulsão óleo/água + argila) foi mantido sob agitação mecânica variando entre agitação média e máxima durante 6 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema (⁹).

CARACTERIZAÇÃO

Resistência a Flexão

Os ensaios de resistência seguiram o procedimento da ABNT NBR 12142/1994 e foram realizados em um equipamento de ensaios universais da Shimadzu, modelo AG-X PLUS, com capacidade de carga de 50 kN, de forma retangulares de dimensões 10x20 cm (altura x largura), para serem ensaiados para casa tipo de cimento geopolimérico sintetizado.

Percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (qeq)

Utilizando-se o solvente S-316 (fluorocarbono) para extrair a mistura de óleo/água das amostras e um espectrofotômetro de infravermelho (equipamento OCMA – 350) da marca Horiba, no qual é realizada a leitura da amostra. O S-316 é um solvente de propriedade da Horiba usado para a extração de hidrocarbonetos de petróleo em amostras de solo e líquido.

A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (qeq) foram obtidas através das Equações A e B, respectivamente.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{A})$$

Onde:

%Rem: porcentagem de remoção; C₀: concentração inicial (ppm); C: concentração final (ppm).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (\text{B})$$

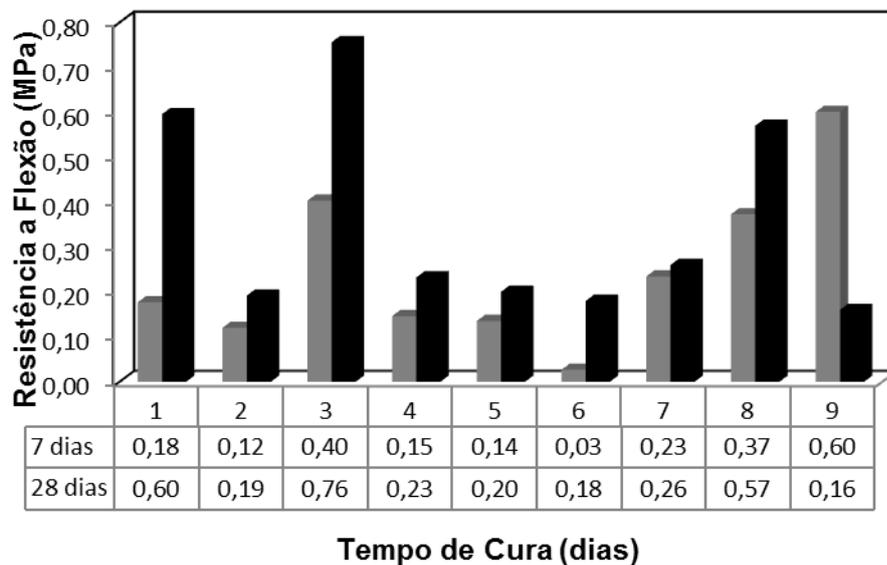
Onde:

qeq: Capacidade de remoção (mg de óleo/g do adsorvente); V: Volume de solução (mL); m: massa de adsorvente (g); C₀: Concentração inicial (ppm); Ceq: Concentração no equilíbrio (ppm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resistência a Flexão do Geopolímero

A Figura 2 mostra a resistência mecânica a flexão realizados nos geopoliméricos, utilizando o planejamento experimental apresentado na Tabela 01, com os seguintes tempos de curas 7 e 28 dias.



Tempo de Cura (dias)

Figura 2 - Resistência mecânica do geopolimérico sintetizados, com tempo de cura com 7 e 28 dias, onde 1 = R5C5, 2=R5M5, 3=R7C3, 4=R7M3, 5=R6M4, 6=R6C4, 7=R5C25M, 8=R7C15M e 9=R6C2M.

A partir dos resultados mostrados na Figura 02, verifica-se que a amostra R6C2M obteve maior resistência a flexão no período de 7 dias de cura, 0,60 MPa. Porém com o aumento do tempo de cura (28 dias) percebeu-se que essa amostra apresentou menor resistência. As demais amostras apresentaram um aumento da resistência após 28 dias de cura.

Este fato pode ser atribuído ao aparecimento de excesso de precipitado de hidróxido de cálcio no produto final (¹⁰). Como também, o baixo grau de geopolimerização das amostras pode ter sido causado pela presença de carbono na CCA, que reduzem a velocidade de dissolução do material na presença da solução alcalina.

Análise de concentração de óleo

Os resultados obtidos do percentual de remoção (%) e a capacidade de remoção está apresentado na Tabela 3, para a amostra R5C5 curada em 28 dias, obteve maior resistência à flexão.

Tabela 3 - Capacidade de remoção do material geopolimérico em emulsões sintéticas de óleo/água.

Concentração (ppm)	Tempo de Agitação (h)	Concentração (Cf)	Remoção (%)	qeq (mg/g)
50	1	82,73	37,00	4,86
50	3	76,65	41,63	5,46
100	2	16,53	64,90	3,06
100	2	39,96	15,15	0,71
100	2	9,73	79,34	3,74
150	1	22,93	85,33	13,34
150	3	20,90	86,63	13,54

Os resultados apresentados na Tabela 3 indicam que o maior resultado de percentual de remoção (% Rem) encontrado foi de 86,6% e a capacidade de remoção de 13,54 mg/g, utilizando o material do geopolimérico, para a amostra com 150 ppm com um tempo de agitação de 3 horas.

A facilidade na substituição dos cátions ocorre, provavelmente, devido à fraca interação destes cátions com a estrutura do sólido em função da posição ocupada na rede cristalina, aliada ao raio iônico e o arranjo cristalino do sólido que facilita a difusão do íon através dos poros da estrutura do material.

Análise do planejamento fatorial

A Tabela 4 apresenta o resultado obtido na análise de variância (ANOVA) na relação a percentagem de remoção do óleo, ao nível de significância de 95%.

Fonte de Variação	G.L	Soma Quadrática	Quadrado Médio Ajustado	P
Efeito Principal	2	800,50	400,25	0,743
A	1	664,71	664,71	0,514
B	1	274,68	274,68	0,668
AB	1	23,62	23,62	0,898
Curvatura	1	23,62	23,62	0,898
Erro Residual	3	3659,73	1219,91	
Puro Erro	3	3659,73	1219,91	
Total	6	4612,45		

LEGENDA: A: Fator Concentração inicial (C); B: Fator tempo (t); AB: Interação Concentração x tempo G.L: Graus de liberdade

De acordo com a Tabela 4, que apresenta os resultados de análise de variância ANOVA para as variáveis, pode-se afirmar que os fatores concentração inicial, tempo e a interação entre eles não influenciam na variável resposta (percentagem de remoção de óleo).

CONCLUSÃO

O processo de tratamento de emulsões sintética óleo/água foi favorável com materiais geopolímero, visto que a emulsão com concentração 150 ppm com tempo de agitação 1h apresentou percentual de remoção de 85,3%. A capacidade de retenção aliada reutilização do resíduo sólido lama de bauxita e cinza da casca de arroz, não gerando impactos ao meio ambiente, mostrando o

potencial destes sólidos como alternativa de baixo custo para remoção das emulsões sintéticas óleo/água.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química da UFCG pela infra-estrutura e pelo apoio financeiro para a execução deste projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS

[1] ABBSI, M.; MIRFENDERESKI, M.; NIKBAKHT, M.; GOLSHNAS, M.; MOHAMMADI, T.; Performance study of mullite and mullite–alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment, *Desalination*, v. 259, p. 169–178, 2010.

[2] BANDE, R. M.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. *Chemical Engineering Journal*, v.137, n. 3, p. 503–509, 2008.

[3] QUEVEDO, J.; PATEL, A.; PEFFER, G., Removal of oil from water by inverse fluidization of aerogels, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p.191–201, 2009.

[4] OKIEL, K.; EI-SAYED, M.; EI-KADY, M. Y. Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon, *Egyptian Journal of Petroleum* v. 20, p. 9–15, 2011.

[5] DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. In: First international conference of alkaline. *Cements and concretes*, p. 131–49, 1994.

[6] BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 2, p. 309–317, 2000.

[7] HE, J.;ZHANG J.;YU, Y.;ZHANG G., The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study.*Construction and Building Materials* v. 30.p. 80–91, 2012.

[8] CHENG, T. W.; CHIU, J. P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. In: *Minerals Engineering* v.16, p. 205-210, 2003.

[9] CURBELO, F. D. S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. 2005, 102p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

[10] TORGAL, F. P., Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira. 2007, 423p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade da Beira Interior, Covilhã.

STUDY ON THE PERFORMANCE OF MATERIALS GEOPOLYMERIC IN SEPARATION OF OIL / WATER EMULSION IN SYNTHETIC

ABSTRACT

Geopolymer is an alternative material standard concrete having mechanical performance equal or superior to Portland cement with high adsorption capacity. This study aimed to evaluate the ability of separation of oil / water emulsions using geopolymer synthetic material. The results were analyzed using the experimental design using Software Statistica7. Three precursors were selected for synthesis: mud bauxite, rice husk ash and metakaolin. The material was cured at 60 ° C for 6h and then at room temperature for up to 28 days. The removal capacity was evaluated using oil / water emulsions with concentrations of 150ppm. It was found that the geopolymeric materials have great potential in the process of separating oil / water.

Key-words: geopolymer, emulsions, resistance to bending, removal capacity