

# *Monografia de Graduação*

## **DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ADSORVENTES PARA APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO DOS ISÔMEROS DO XILENO**

**Katherine Carrilho de Oliveira**

**Natal, julho de 2013**

**Katherine Carrilho de Oliveira**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ADSORVENTES PARA  
APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO DOS ISÔMEROS DO XILENO**

Monografia apresentada ao Programa de Recursos Humanos PRH – 14, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Co-orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Colaboradora: Kaline Arruda Oliveira Santos

**Natal, julho de 2013**

**Dedico esta monografia aos meus pais...**

## AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus por ter me proporcionado a oportunidade de realizar esse trabalho e ter me dado muito força e muita luz.

À professora doutora Tereza Neuma de Castro Dantas, pela amizade, dedicação e orientação durante a realização desse trabalho e por me proporcionar crescimento individual e profissional.

Ao professor doutor Afonso Avelino Dantas Neto, o meu agradecimento pela orientação e pela amizade.

À doutoranda Kaline Arruda de Oliveira Santos, por toda a ajuda, carinho, amizade, dedicação e paciência durante os 3 anos de convivência, colaborando na minha formação acadêmica e pessoal.

Aos professores da graduação em engenharia química, por todo o conhecimento passado e pela dedicação aos alunos.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, pelo apoio e troca de conhecimentos.

Aos meus amigos de graduação: Adolfo, Iane, Humberto e Edilberto, por me ajudarem em todas as fases do curso e pela amizade.

Aos demais amigos e amigas que direta ou indiretamente contribuíram nessa caminhada.

Ao NUPEG, NUPPRAR e CTGAS-ER pela colaboração nas análises indispensáveis ao desenvolvimento desse trabalho.

A Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis– ANP e a Petrobras, em especial ao PRH-14, pelo incentivo financeiro e pela contribuição no desenvolvimento de estudos na área de petróleo e gás.

**OLIVEIRA, Katherine Carrilho de** – Desenvolvimento de novos adsorventes para aplicação na separação dos isômeros do xileno. Monografia de graduação, UFRN, Programa de Recursos Humanos PRH 14 – ANP, Departamento de Engenharia Química, Área de Concentração em Química. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação, Natal – RN, Brasil.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

**Co-orientador:** Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

**Colaboradora:** Kaline Arruda Oliveira Santos

---

**RESUMO:** Os argilominerais são os minerais constituintes das argilas; quimicamente são compostos por silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, podendo conter elementos como ferro, potássio, lítio e outros. Os tensoativos são compostos anfifílicos devido a dupla afinidade de suas moléculas. Sua estrutura química, em que se distingue uma parte hidrófoba ou apolar ligada a grupos funcionais hidrofílicos ou polares, é responsável pela sua disposição ou adsorção nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido, ocasionando uma redução na tensão superficial nesses meios. Por conta dessa natureza anfifílica peculiar, os tensoativos possuem inúmeras aplicações, entre as quais está a formação de argilas organofílicas. Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. É um dos fenômenos de transporte no qual a transferência de massa se dá quando existe uma superfície de contato entre o sólido e o gás ou o líquido e a concentração de determinado componente deste gás ou deste líquido é maior nesta superfície do que no interior do gás ou do líquido. Neste trabalho, o argilomeneral utilizado foi a vermiculita. A vermiculita é uma argila formada essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, magnésio e ferro. A estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomeneral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado) entre elas. Antes de utilizar qualquer material em ensaios de adsorção é necessário realizar análises físico-químicas para caracterizá-lo. Nesse trabalho determinou-se a sua capacidade de troca catiônica (CTC), a sua área superficial (BET), a sua perda de massa com a temperatura (TG e ATD), as fases e impurezas (DRX) e por imagem (MEV) para aplicação na separação dos isômeros do xileno.

## ABSTRACT

---

The clay minerals are the minerals those constitute clays; chemically are composed for aluminum silicates or magnesium hydrated, it may contain elements such as iron, potassium, lithium and others. The surfactants are amphiphilic compounds because of their dual affinity molecules. Its chemical structure in which distinguishes a nonpolar or hydrophobic portion attached to hydrophilic or polar functional groups, is responsible for its disposal or adsorption at liquid-liquid interfaces, liquid-gas or solid-liquid, causing a reduction in the surface tension in these media. Due this peculiar amphiphilic nature, the surfactants have numerous applications, among which is the formation of organophilic clays. Adsorption is the term used to describe the phenomenon which molecules present in a fluid, liquid or gaseous media, accumulate spontaneously on a solid surface. It is one of transport phenomena that mass transfer takes place when there is a contact surface between the solid and the liquid or gas and the concentration of a specific component of the gas or the liquid is higher at this surface than in the interior of the gas or liquid. In this work, the clay mineral used was vermiculite. Vermiculite is a clay consisting essentially of hydrated aluminum silicates, magnesium and iron. The lamellar crystalline structure is formed by unit cell of the 2:1 group of the clay mineral, that contains two layers of tetrahedral silicon (tetracoordinated) and one layer of octahedral aluminum (hexacoordinated) between them. Before using any material in adsorption experiments, it is necessary to carry out some physical and chemical analyzes to characterize it. In this work was determined its cation exchange capacity (CEC), its surface area (BET), its mass loss with temperature (TG and DTA), the phases and impurities (XRD) and imaging (SEM) for use in the separation of xylene isomers.

---

**Key-words:** vermiculite, surfactant, adsorption, xylene.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE GRÁFICOS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	x
1. INTRODUÇÃO .....	- 2 -
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	- 5 -
2.1. Argilas .....	- 5 -
2.1.1. Definição.....	- 5 -
2.1.2. Vermiculita .....	- 5 -
2.2. Tensoativo .....	- 7 -
2.2.1. Definição.....	- 7 -
2.2.2. Classificação dos Tensoativos .....	- 7 -
2.2.3. Propriedades dos tensoativos .....	- 8 -
2.2.3.1. Formação de micelas .....	- 8 -
2.2.3.2. Concentração Micelar Crítica (CMC).....	- 10 -
2.2.4. Cloreto de dodecilamônio (DAC).....	- 11 -
2.2.5. Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).....	- 11 -
2.3. Adsorção.....	- 12 -
2.3.1. Definição.....	- 12 -
2.3.2. Adsorção física e adsorção química.....	- 12 -
2.3.3. Fatores que afetam o processo de adsorção .....	- 13 -
2.3.4. Isotermas de adsorção .....	- 14 -
2.4. Xileno .....	- 15 -
3. METODOLOGIA .....	- 18 -
3.1. Materiais .....	- 18 -
3.2. Tratamento da argila.....	- 18 -
3.2.1. Purificação da vermiculita e obtenção de sua forma sódica .....	- 18 -
3.2.2. Ensaio Granulométrico .....	- 18 -
3.3. Síntese do Tensoativo.....	- 19 -
3.4. Modificação da argila .....	- 20 -
3.5. Caracterização .....	- 20 -

3.5.1.	Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....	- 20 -
3.5.2.	Fluorescência de raios X (FRX) .....	- 21 -
3.5.3.	Difração de raios X (DRX).....	- 21 -
3.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	- 22 -
3.5.5.	Análises térmicas (TG e ATD) .....	- 23 -
3.5.6.	Adsorção de N <sub>2</sub> (BET).....	- 23 -
3.6.	Validação de metodologia para análise cromatográfica .....	- 25 -
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	- 28 -
4.1.	Tratamento da argila.....	- 28 -
4.1.1.	Purificação da vermiculita e obtenção de sua forma sódica .....	- 28 -
4.1.2.	Ensaio Granulométrico .....	- 28 -
4.2.	Caracterização .....	- 29 -
4.2.1.	Determinação da Capacidade de Troca catiônica .....	- 29 -
4.2.2.	Fluorescência de raios X (FRX) .....	- 30 -
4.2.3.	Difração de raios X .....	- 31 -
4.2.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	- 33 -
4.2.5.	Análises Térmicas (TG e ATD).....	- 36 -
4.2.6.	Adsorção de N <sub>2</sub> (BET).....	- 39 -
4.3.	Validação de metodologia para análise cromatográfica .....	- 43 -
5.	CONCLUSÕES.....	- 49 -
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	- 51 -
	ANEXO I.....	- 55 -
	ANEXO II .....	- 73 -



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina da vermiculita. ....	- 6 -
Figura 2. Molécula de tensoativo. ....	- 7 -
Figura 3. Formação de micelas.....	- 9 -
Figura 4. Tipos de micela. ....	- 10 -
Figura 5. Técnicas utilizadas e o ponto de quebra para determinação da CMC.....	- 10 -
Figura 6. Estrutura do Cloreto de dodecilamônio (DAC). ....	- 11 -
Figura 7. Estrutura do cetiltrimetilamônio (CTAB). ....	- 11 -
Figura 8. As principais isotermas de adsorção. ....	- 15 -
Figura 9. Fórmula estrutural dos isômeros do xileno. ....	- 16 -
Figura 10. Agitador eletromagnético.....	- 19 -
Figura 11. (a) Vermiculita bruta. (b) Vermiculita purificada, ativada (fração 35 mesh). ...	- 28 -
Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura para a vermiculita com DA, com aumento de 50X. ....	- 34 -
Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura para a vermiculita com DAC, com aumento de 2000X. ....	- 34 -
Figura 14. Vermiculita Bruta com um aumento de 50X. ....	- 35 -
Figura 15. Vermiculita Bruta com um aumento de 2000X. ....	- 35 -
Figura 16. Vermiculita modificada com CTAB com aumento de 50X.....	- 36 -
Figura 17. Vermiculita modificada com CTAB com aumento de 2000X.....	- 36 -
Figura 18. Cromatograma.....	- 46 -
Figura 19. Interface do programa Validate 1.0.....	- 46 -
Figura 20. Interface do programa para o cálculo da precisão.....	- 47 -
Figura 21. Interface do programa para o cálculo da exatidão. ....	- 47 -

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Representação das frações retidas por peneira. ....	- 29 -
Gráfico 2. Difratoformas de RX das vermiculitas: a) Vermiculita natural; b) Vermiculita modificada com DAC; c) Vermiculita modificada com CTAB. ....	- 32 -
Gráfico 3. Análise térmica da vermiculita natural: a) ATD e b) TG. ....	- 37 -
Gráfico 4. Análise térmica da vermiculita sódica: a) ATD e b) TG. ....	- 37 -
Gráfico 5. Análise térmica da vermiculita modificada com DACl (3,33 g.L <sup>-1</sup> ): a) ATD e b) TG. ....	- 38 -
Gráfico 6. Análise térmica da vermiculita modificada com CTAB (0,33 g.L <sup>-1</sup> ): a) ATD e b) TG. ....	- 38 -
Gráfico 7. Curvas termogravimétricas da vermiculita: (a) modificada com DAC; (b) modificada com CTAB; (c) natural. ....	- 39 -
Gráfico 8. Linearização da isoterma BET para a vermiculita sódica. ....	- 40 -
Gráfico 9. Linearização da isoterma BET da vermiculita modificada com DAC. ....	- 41 -
Gráfico 10. Linearização da isoterma BET da vermiculita modificada com CTAB. ....	- 41 -
Gráfico 11. Curva de calibração para o (p+m)-xileno. ....	- 43 -
Gráfico 12. Curva de calibração para o o-xileno. ....	- 44 -
Gráfico 13. Curva de calibração para o xileno. ....	- 45 -

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperaturas de fusão e ebulição dos isômeros do xileno.....	- 16 -
Tabela 2. Tempo de retenção dos compostos. ....	- 26 -
Tabela 3. Tabela com as peneiras utilizadas e a fração de retidos. ....	- 29 -
Tabela 4. Resultados obtidos para a CTC. ....	- 30 -
Tabela 5. Resultados de FRX da vermiculita natural. ....	- 31 -
Tabela 6. Área superficial específica para cada amostra. ....	- 42 -
Tabela 7. Curvas de Calibração CG. ....	- 43 -

# **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO**

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos que participa da matriz energética das principais potências econômicas do mundo. Existe uma demanda técnico-científica em busca de novos métodos para a obtenção de derivados de petróleo cada vez mais puros, onde esses assumem um papel de destaque em busca desses novos métodos.

O xileno é um hidrocarboneto aromático constituído por uma mistura de três isômeros: ortoxileno (o-xileno), meta-xileno (m-xileno) e para-xileno (p-xileno). O xileno comercial geralmente contém 20% do isômero orto, 40% do meta e 20% do para-xileno, com 15% de etilbenzeno e pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos aromáticos.

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. É um dos fenômenos de transporte no qual a transferência de massa se dá quando existe uma superfície de contato entre o sólido e o gás ou o líquido e a concentração de determinado componente deste gás ou deste líquido é maior nesta superfície do que no interior do gás ou do líquido.

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida.

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

A abundância e o baixo custo das argilas, além do potencial que apresentam como materiais com propriedades catalíticas adequadas, principalmente quando modificadas, faz com que o seu uso se torne bastante amplo e seja foco de diversos estudos.

Na literatura vários trabalhos científicos foram desenvolvidos com o objetivo de separar isômeros derivados de petróleo. Considerando, por exemplo, os isômeros do xileno, a maioria das indústrias de derivados de petróleo utiliza o processo de cristalização seguido de uma filtração ou o processo Parex em zeólita do tipo faujasita para promover a separação.

Esses processos necessitam de um elevado conteúdo energético, ocasionando elevado custo de produção, além de baixa eficiência na separação de todos os componentes da mistura de isômeros. Devido a essa ineficiência no processo, vários trabalhos estão sendo desenvolvidos para otimizar esta separação, pois há uma demanda crescente desses produtos puros. Diante desse contexto, este trabalho aborda a caracterização da vermiculita através da determinação da sua capacidade de troca catiônica de forma a contribuir para a indústria de derivados de petróleo propondo uma separação inovadora, eficiente e economicamente viável em relação às técnicas atualmente utilizadas.

Trata-se de uma proposta inovadora, pois na literatura não há estudos que utilizem argilas modificadas com tensoativos na separação de isômeros.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Argilas

#### 2.1.1. Definição

As argilas são definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. De modo geral, o termo argila refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (Teixeira-Neto *et al.*, 2009)

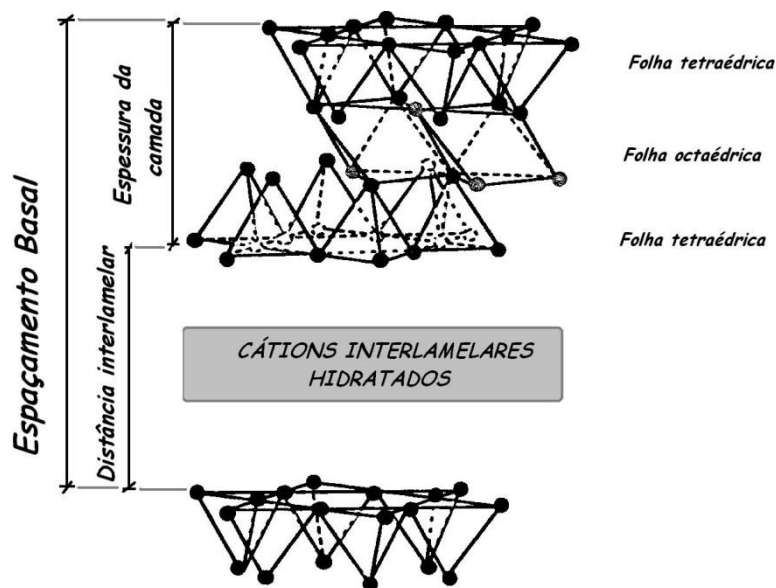
Um dos grupos das chamadas Argilas Especiais segundo a revista inglesa “Industrial Minerals” compreende as esmectitas quimicamente modificadas: as esmectitas (principalmente montmorilonitas) ativadas por ácidos e as “organoclays”. O conceito de “ativação de montmorilonita”, inicialmente restrito à ativação com o uso de ácidos, foi modificado: tem-se a ativação ácida, a ativação alcalina, ativação “orgânica” ou “neutra” por compostos orgânicos e montmorilonitas naturalmente ativas (terras fuller). Entende-se por ativação a troca do cátion sódio na montmorilonita-Na pelo cátion quaternário de amônio tetra-metil-amônio (Coelho *et al.*, 2007).

#### 2.1.2. Vermiculita

A vermiculita é uma argila mineral de origem ígnea formada essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, magnésio e ferro. A estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado) entre elas, apresentando semelhanças estruturais com a clorita e com a montmorilonita (Figura 1). Suas propriedades de superfície, e seus elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente.



Figura 1. Estrutura cristalina da vermiculita.



Fonte: (Faria *et al.*, 2000)

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, 1992).

Pertencente à família das micas, ela 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.

As esmectitas com alta carga, vermiculitas e zeólitas apresentam diferentes comportamentos para a troca de cátions. As duas primeiras têm uma alta densidade de carga entre as intercadas fazendo com que os cátions não possam ser facilmente desorvidos quantitativamente. No caso das vermiculitas, a taxa de transporte dos cátions entre suas celas unitárias do tipo 2:1 é diminuída devido a essa alta densidade de carga (Malcolm *et al.*, 1969; Walker, 1959). Sendo assim, a troca completa dos cátions só é possível com o aumento da temperatura ou com experimentos de longa duração (Dohrmann, 2006).

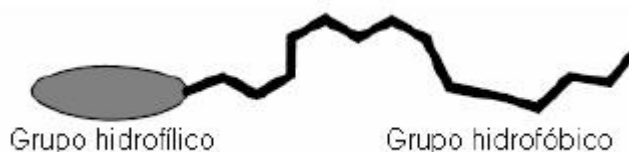
A capacidade de troca de cátions (CTC) é elevada, estando na faixa de 100 a 150 meq/100g de vermiculita (Aguiar *et al.*, 2002).

## 2.2. Tensoativo

### 2.2.1. Definição

Os tensoativos ou surfactantes são substâncias naturais ou sintéticas que, devido a sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo as tensões interfacial e superficial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas, compostas por componentes polares (parte hidrofílica) e apolares (parte lipofílica ou hidrofóbica) (Hunter, 1992; Mittal, 1979) (Figura 2).

Figura 2. Molécula de tensoativo.



Fonte: (Gomes, 2009)

### 2.2.2. Classificação dos Tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a carga do grupo polar da molécula (grupo hidrofílico), sendo divididos em quatro classes: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos.

Os tensoativos aniônicos são aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, os amino-compostos e os compostos sulfonados, sulfatados e os fosfatados (Moura, 1997).

Muitos tensoativos não-iônicos têm estrutura análoga aos aniônicos e catiônicos. Contudo, quando em soluções aquosas, não formam íons. Na ausência de carga eletrostática, as interações entre as cabeças dos tensoativos não-iônicos são dominadas por impedimento

estérico. Sua solubilização pode ser promovida por contribuições de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água e uma cadeia geralmente lipofílica (Lange, 1999). Por não formar íons em solução, os tensoativos não-iônicos geralmente não apresentam repulsões fortes entre as cabeças polares, e assim a presença do cotensoativo (geralmente um álcool), que tem por finalidade conferir estabilidade ao tensoativo nas microemulsões, é facultativa. Apresentam compatibilidade com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH, tornando-os atrativos industrialmente.

São classificados como catiônicos aqueles tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados positivamente na superfície ativa (parte polar). Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio, como, por exemplo, o cloreto de dodecilamônio (DAC) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Em geral sua fórmula estrutural é dada por  $R_nX^+Y^-$ , onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra-íon. Em sua cadeia polar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, lineares ou ramificadas (Attwood *et al.*, 1971).

Os tensoativos anfóteros possuem cargas positivas e negativas. Esses compostos quando em solução aquosa exibem características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. A combinação de qualquer grupo aniônico e catiônico agrupados em uma única molécula anfifílica confere-lhes caráter anfótero, permitindo classificá-los como moléculas zwitteriônicas (Lange, 1999). Geralmente, para valores de pH inferiores a 4, tais tensoativos atuam como catiônicos. Para valores de pH entre 4 e 9, eles atuam como não-iônicos, e para valores de pH entre 9 e 10, eles funcionam como tensoativos aniônicos.

Quanto a estrutura química dos tensoativos, estes são classificados em relação ao número de cadeias hidrocarbônicas em mono, bi e tricatenários clássicos e quanto ao número de cabeça polares e sua disposição na cadeia, em geminados, bolafomes e assimétrico com um ou mais centros quirais na cadeia polar.

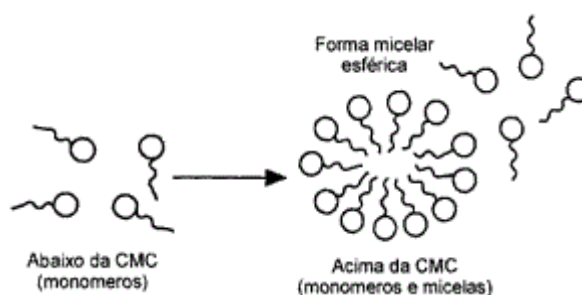
### **2.2.3. Propriedades dos tensoativos**

#### **2.2.3.1. Formação de micelas**

As principais características dos tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (Weest *et al.*, 1992).

As micelas são agregados moleculares, possuindo as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa, a partir de certa concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. Os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial (Figura 3). São as micelas responsáveis pela catálise micelar e pela solubilização de gorduras. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas.

Figura 3. Formação de micelas.

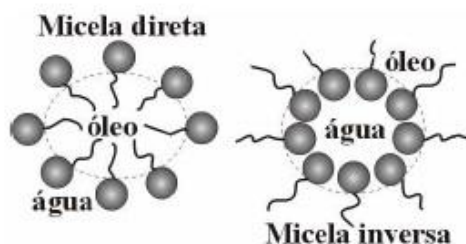


Fonte: (Maniasso, 2001)

O processo de micelização em água resulta em um delicado balanço de forças intermoleculares, impedimento estérico, ligações de hidrogênio, e interações de van der Waals. A principal força de atração é o resultado do efeito hidrofóbico associado à cauda apolar do tensoativo, e a força repulsiva principal é resultado do efeito estérico e interações eletrostáticas (no caso de tensoativo iônico e anfótero) entre as cabeças polares dos tensoativos. A micelização acontece quando as forças de atração e repulsão se equilibram (Israelachvili, 1991; Tanford, 1980).

Existem dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas. As diretas se formam na presença de solventes polares, no qual a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar e a cauda apolar agrupa-se no interior da micela. As inversas são formadas em solventes apolares nos quais as cabeças hidrofílicas estão voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas.

Figura 4. Tipos de micela.

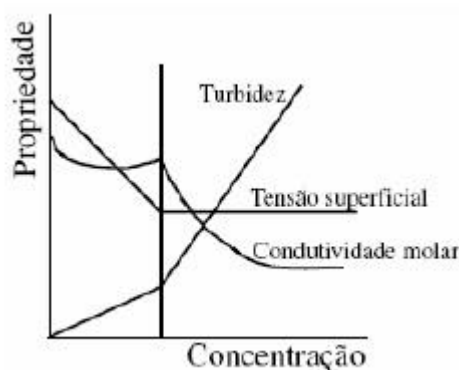


Fonte: (Gomes, 2009)

### 2.2.3.2. Concentração Micelar Crítica (CMC)

A concentração micelar crítica (CMC) é a concentração na qual ocorre o processo de micelização. Ela pode ser determinada apenas usando as propriedades sensíveis ao estado de agregação do tensoativo. A formação das micelas é acompanhada de mudanças bruscas no comportamento de algumas das propriedades físicas dos tensoativos em solução, tais como, espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos (Akhter, 1997; Benito *et al.*, 1997; Ma *et al.*, 1998; Ysambertt *et al.*, 1998). Quase todas estas técnicas envolvem medidas a serem traçadas em função da concentração do tensoativo ou em função do logaritmo da concentração (Lange, 1999). A CMC é então deduzida pelo ponto de quebra (Figura 5).

Figura 5. Técnicas utilizadas e o ponto de quebra para determinação da CMC.



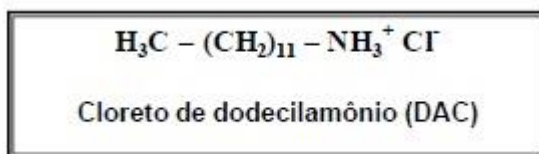
Fonte: (Curbelo, 2006)

Três fatores principais influenciam a CMC: a natureza do tensoativo, temperatura e a força iônica. Um aumento da parte hidrofóbica da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrofílica tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou não-iônicos (Moura, 1997). A elevação da temperatura para os tensoativos não iônicos resulta em uma diminuição na CMC e para os iônicos resulta em um aumento.

#### 2.2.4. Cloreto de dodecilamônio (DAC)

O DAC é um tensoativo catiônico que apresenta concentração micelar crítica (CMC), em água, igual a  $3,544 \text{ g.L}^{-1}$  e sua solubilidade aumenta com o aumento da temperatura: a  $28^\circ\text{C}$  é 0,4% (m/m) passando para 26,5% (m/m) a  $30^\circ\text{C}$  (Custodio, 2006) (Figura 6).

Figura 6. Estrutura do Cloreto de dodecilamônio (DAC).

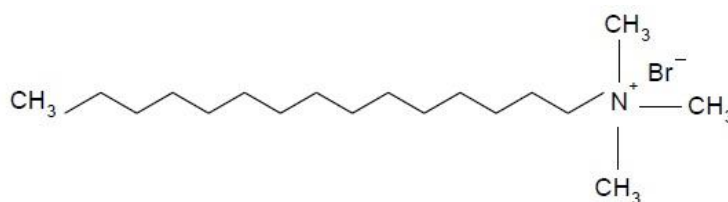


Fonte: (Custodio, 2006)

#### 2.2.5. Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)

O CTAB é um tensoativo catiônico que apresenta concentração micelar crítica (CMC), em água, igual a  $0,3353 \text{ g.L}^{-1}$  (Figura 7).

Figura 7. Estrutura do cetiltrimetilamônio (CTAB).



Fonte: (Soares, 2012)

## **2.3. Adsorção**

### **2.3.1. Definição**

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. É um dos fenômenos de transporte no qual a transferência de massa se dá quando existe uma superfície de contato entre o sólido e o gás ou o líquido e a concentração de determinado componente deste gás ou deste líquido é maior nesta superfície do que no interior do gás ou do líquido. Esta é uma propriedade fundamental da matéria originada pelas forças atrativas entre as moléculas (Gomide, 1988; Ruthven, 1984).

Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; adsortivo, o fluido em contato com o adsorvente; e adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente.

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida.

### **2.3.2. Adsorção física e adsorção química**

As moléculas e átomos podem se ligar fisicamente ou quimicamente a uma superfície sólida. A adsorção física (também chamada de fisissorção) é proveniente de fracas interações (forças de van der Waals) entre o adsorbato e o adsorvente. As interações de van der Waals são de longo alcance mais fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação. A entalpia da adsorção física pode ser medida pela determinação da elevação da temperatura da amostra cuja capacidade calorífica seja conhecida. Valores típicos estão na faixa de 20 kJ/mol. Além disso, podem-se formar camadas moleculares sobrepostas.

Na adsorção química (também chamada de quimissorção) as moléculas (ou átomos) unem-se a superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e forma-se apenas uma camada molecular adsorvida. A entalpia da adsorção química é muito maior do

que a da adsorção física, e os valores representativos estão na faixa de 200 kJ/mol. A distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorbato é menor na adsorção química do que na adsorção física.

### **2.3.3. Fatores que afetam o processo de adsorção**

Vários fatores podem afetar a extensão na qual um dado composto irá adsorver sobre uma superfície porosa, são eles: temperatura, natureza do solvente, velocidade de adsorção, natureza do adsorvente, área superficial do adsorvente e o tipo do adsorvente.

Normalmente com a elevação da temperatura há uma redução na adsorção, o que se deve, em parte, ao fato de as moléculas adsorvidas terem maiores energias vibracionais, podendo, conseqüentemente, serem desorvidas da superfície. Contudo, deve-se considerar que alguns sistemas podem ter esta capacidade aumentada (Cooney, 1999).

Tendo em vista que a principal função do solvente, ou adsorvente, é criar uma interface líquido-sólido, a influência desse componente tem um efeito bastante relevante, não podendo o mesmo competir com a superfície do sólido com relação à atração do soluto.

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.

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.

Tendo em vista que a substância a ser adsorvida deve mover-se dentro de um solvente com certa viscosidade, o adsorvente a ser utilizado em fase líquida tem, em geral, características diferentes daqueles que são utilizados em fase gasosa.

Nos adsorventes empregados em fase gasosa, uma elevada capacidade de adsorção está ligada a uma superfície interna bastante desenvolvida e, o diâmetro dos capilares que produzem esta área, deve ter abertura suficiente para permitir a penetração das moléculas de adsorbato.

Quando os adsorventes trabalham em meio líquido, sofrem ação inicialmente na superfície externa. Quanto à superfície interna, esta deve ser acessível através de poros ou capilares com diâmetros superiores aos necessários para uma adsorção rápida de gás.



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 penetrem no interior do sólido, excluindo aquelas com diâmetro superior.

Normalmente imagina-se que a quantidade de adsorbato que pode ser adsorvida é diretamente proporcional à área superficial interna, o que nem sempre é verdadeiro. Deve-se ter em mente que a medida da área superficial é normalmente obtida através da quantidade de N<sub>2</sub>, que é uma molécula pequena, que pode ser adsorvida a -196 °C (ponto de ebulição do N<sub>2</sub>). Quando o processo visa à 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 alguns tratamentos são efetuados visando modificar suas propriedades e sua carga superficial.

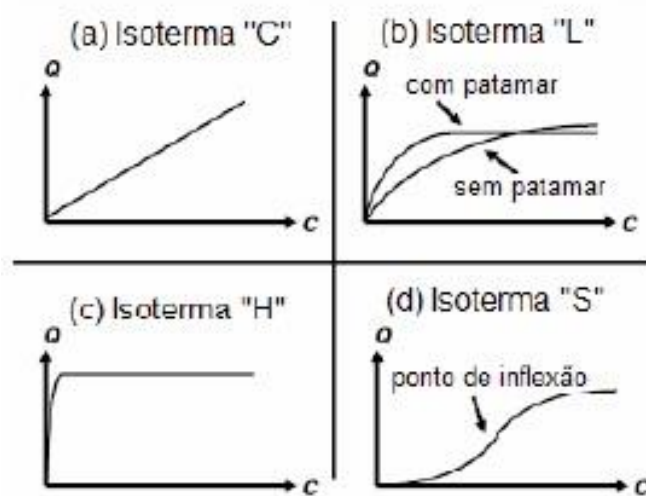
Para alcançar uma significativa capacidade de adsorção, um adsorvente deve ter uma alta área específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa, com predominância de microporos. A superfície que corresponde a 1 g de adsorvente é denominada “área específica”, sendo esta grandeza normalmente expressa em m<sup>2</sup>/g.

Muitos sólidos possuem habilidade de adsorver espécies de gases e líquidos. Contudo, somente poucos possuem seletividade e capacidade suficientes para torná-los candidatos a adsorventes comerciais.

#### **2.3.4. Isotermas de adsorção**

Em 1974, Giles *et al.* propuseram uma modelagem geral para as isotermas de adsorção, nos quais quatro são as comumente observadas, de acordo com a Figura 8.

Figura 8. As principais isotermas de adsorção.



Fonte: (Gomes, 2009)

Na isoterma C a curva é a linha do zero na origem. Observa-se que a taxa (coeficiente de distribuição ou partição) entre a concentração do composto remanescente na solução e adsorvido sobre o sólido é a mesma em qualquer concentração.

Na isoterma L a taxa entre a concentração de compostos remanescentes na solução e adsorvido sobre o sólido diminui quando a concentração de soluto aumenta. Ela sugere a saturação progressiva do sólido.

A isoterma H é apenas um caso particular da isoterma L, no qual a inclinação inicial é muito alta devido a alta afinidade dos compostos com o sólido.

A isoterma S é uma curva sigmoidal apresentando um ponto de inflexão. Esse tipo de isoterma é sempre resultado de no mínimo dois mecanismos opostos.

## 2.4. Xileno

O xileno, ou dimetil-benzeno, é um hidrocarboneto aromático de fórmula  $C_8H_{10}$  que possui três formas isoméricas: *orto*, *meta* e *para* (Figura 9). O xileno de qualidade técnica possui uma mistura dos três isômeros, além de etil-benzeno. A pressão de vapor situa-se entre 0,66 e 0,86 kPa para os três isômeros.

Figura 9. Fórmula estrutural dos isômeros do xileno.



Fonte: Próprio autor.

Cerca de 92% do xileno produzido é usado como aditivo à gasolina. Também é empregado como solvente, particularmente nas indústrias de fabricação de tintas para a imprensa e nos ateliês de pintura.

Os três xilenos são usados individualmente como matéria-prima em vários processos industriais, como na indústria química, de plásticos, couro, tecidos e papéis, componentes de detergentes, solventes para tintas, revestimentos e adesivos, entre outros. Um dos usos mais relevantes é a produção do ácido tereftálico (TPA) a partir do para-xileno, que é uma das matérias-primas para a reação de esterificação que dá origem ao poli tereftalato de etileno (PET), o mais importante poliéster comercial.

Devido à proximidade dos pontos de ebulição (Tabela 1) existe uma dificuldade em separar os isômeros pelas formas tradicionais (ex. destilação), havendo a necessidade do desenvolvimento de metodologias eficazes e viáveis para a efetivação da separação.

Tabela 1. Temperaturas de fusão e ebulição dos isômeros do xileno.

	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de ebulição (°C)
p-xileno	13,263	138,351
m-xileno	- 47,872	139,103
o-xileno	- 25,182	144,411

## **CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA**

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1. Materiais**

Foram utilizados os tensoativos catiônicos: Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) com 16 carbonos da Cromato Produtos Químicos LTDA e o Cloreto de dodecilamônio (DAC) sintetizado no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT).

A vermiculita utilizada foi proveniente da cidade de Santa Luzia, na Paraíba.

Os reagentes utilizados no preparo das soluções padrão para construção dos gráficos de calibração foram: metanol, de grau espectroscópico (Panreac), o o-xileno (Fluka Analytical,  $\geq 98,0\%$ ), o p-xileno ( $\geq 99,0\%$ ); o m-xileno (p.a.) (Sigma Aldrich); o octano (p.a.); e decano (p.a.).

#### **3.2. Tratamento da argila**

##### **3.2.1. Purificação da vermiculita e obtenção de sua forma sódica**

O procedimento inicial realizado foi a purificação da vermiculita e obtenção de sua forma sódica, de acordo com o seguinte procedimento: pesou-se 200g da vermiculita e lavou-se com água deionizada, deixando-a secar por dois dias a temperatura ambiente. Adicionou-se à vermiculita seca 1,5 L de uma solução tampão de acetato de sódio (pH 5,0) mantendo-a sob agitação, a uma temperatura de 40°C. Em seguida, ao se estabilizar a temperatura, adicionou-se 120 mL de peróxido de hidrogênio e manteve-se estas condições por 3 dias. Após esse período, a vermiculita foi lavada três vezes com água deionizada e centrifugada. Ao sólido obtido foi adicionada uma solução de NaCl (1M) deixando a mistura sob agitação e aquecimento (40°C) por 7 horas. Esse procedimento de troca catiônica foi repetido por mais duas vezes. Por fim, a vermiculita sódica foi lavada com água deionizada em abundância e filtrada a vácuo, deixando-a secar a temperatura ambiente (Almeida, 2008).

##### **3.2.2. Ensaio Granulométrico**

O ensaio granulométrico consiste em determinar as dimensões das partículas, colocando a amostra sobre uma série de peneiras padronizadas quanto à abertura das malhas e

à espessura dos fios com que são feitas. Esta técnica é aplicável a partículas com tamanhos compreendidos entre 70  $\mu\text{m}$  e 7mm.

Após a etapa de purificação e ativação, fez-se um estudo da granulometria utilizando um agitador eletromagnético composto por um conjunto de peneiras, o equipamento vibrador das peneiras e uma bandeja.

Figura 10. Agitador eletromagnético.



Fonte: Próprio autor.

### 3.3. Síntese do Tensoativo

Para a síntese do cloreto de dodecilamônio (DAC) adiciona-se 16 mL de dodecilamina e 20mL de etanol em um erlenmeyer com uma barra magnética. Adiciona-se aproximadamente 100mL de uma solução 30% de HCl em um funil de decantação. Goteja-se o ácido lentamente no erlenmeyer (Teixeira, 2004).

Após a síntese, deixa-se o erlenmeyer por 24h na geladeira. Filtra-se o conteúdo do erlenmeyer a vácuo e deixa secar a temperatura ambiente. Quando seco, inicia-se a recristalização dissolvendo todo o sólido em etanol a 50°C e realiza-se a filtração a vácuo novamente.

### **3.4. Modificação da argila**

Com a vermiculita purificada e na forma sódica, iniciou-se o procedimento de modificação utilizando soluções de tensoativos catiônicos, o Cloreto de Dodecilamônio (DACl) e o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB). O procedimento utilizado foi: inicialmente foram preparadas soluções utilizando a concentração micelar crítica (CMC) do CTAB, que é  $9,2 \cdot 10^{-4}$  mol/L ou 0,3353 g/L, e do Cloreto de Dodecilamônio,  $1,6 \cdot 10^{-2}$  mol/L ou 3,544 g/L. Pesou-se 2g da vermiculita em erlenmeyers de 250 mL. Foi adicionado 100 mL da solução preparada e deixou-se agitando por 24 horas, a 60°C. Após esse procedimento a mistura foi filtrada separando o sobrenadante, na qual determinou-se a tensão superficial e a absorvância. A vermiculita foi analisada por DRX e BET (adsorção por N<sub>2</sub>).

### **3.5. Caracterização**

Para a caracterização da argila modificada utilizou-se os seguintes métodos: difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) medida de adsorção de N<sub>2</sub>, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica.

#### **3.5.1. Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)**

A determinação da capacidade de troca catiônica é definida como a medida da capacidade de uma argila ou de um solo em absorver cátions de forma que possam ser facilmente dessorvidos por íons competitivos (Bache, 1976). Com isso, os métodos para essa determinação envolvem a troca completa dos cátions naturalmente presentes na argila ou solo por espécies catiônicas como amônio, K ou Na, seguida pela análise do sobrenadante com relação aos íons trocados. Normalmente, a CTC é expressa em meq/100g (miliequivalentes de carga por 100g de solo seco) ou cmolc/kg (centimols de carga por kilograma de solo seco).

Para a determinação da CTC pesou-se 1g da argila, que foi saturada com 100 mL de solução de acetato de sódio 1 mol/L, em sistema de refluxo, com agitação e aquecimento constante de 80°C, por 16 horas. Em seguida, lavou-se o material e secou-o em estufa a 40°C. Depois de seca a amostra foi pesada e submetida a saturação com 50 mL de acetato de amônio 1 mol/L, em refluxo, com agitação e aquecimento constante de 80°C, durante 2 horas.

Separou-se o sobrenadante por filtração, que foi analisado por absorção atômica. A argila foi seca e pesada. O procedimento foi repetido por mais 4 vezes, totalizando 5 trocas (Bertella *et al.*, 2008). O experimento foi realizado em duplicata e o equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica Varian AA240 com uma lâmpada catódica para a absorção do sódio com 5mA e comprimento de onda de 589nm. O combustível para queima foi o acetileno e o fluido de suporte, o ar.

Tendo os resultados obtidos com a análise de absorção atômica em termos da concentração de sódio presente na amostra, em ppm, pode-se calcular a quantidade de miliequivalentes uma vez que, em 23mg de sódio tem-se 1meq de carga. Com isso, calcula-se a CTC em miliequivalentes por 100g de vermiculita.

### **3.5.2. Fluorescência de raios X (FRX)**

A excitação de elétrons por raios X possibilita aos elementos químicos a emissão de radiação na região do espectro eletromagnético. Em condições adequadas, as radiações emitidas podem ser utilizadas para identificar e estimar a concentração de elementos em amostras de sólidos.

A fluorescência de raios X divide-se basicamente em duas variantes analíticas distintas, uma baseada na dispersão por comprimento de onda (WDXRF) e outra na dispersão por energia (EDXRF).

A análise da vermiculita através da fluorescência de Raios X foi aplicada na identificação qualitativa e quantitativa dos minerais que constituem a argila. Os ensaios foram realizados no NUPRAR – Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos, na UFRN.

### **3.5.3. Difração de raios X (DRX)**

A análise de difração de raios X (DRX) determina a estrutura cristalina dos materiais. São realizadas em um difratômetro, no qual são gerados os raios-X num tubo a partir do bombardeio de um ânodo por elétrons de um cátodo, acelerados por alta voltagem. É indispensável que a radiação seja monocromática e, como normalmente as radiações K- $\beta$  e K- $\alpha$  características são emitidas pelo metal do ânodo, há a necessidade de se filtrar o feixe usando um filtro adequado para absorver a radiação K- $\beta$ . Os raios K- $\alpha$  (a radiação característica mais usada) são então colimados, e o feixe de raios X resultante incide sobre a



amostra. As intensidades dos raios difratados, para diversos ângulos  $2\theta$ , são medidas por meio de um detector apropriado. A intensidade de raios difratados em ângulos próximos a  $2\theta$  não é zero, mas tem um valor intermediário entre zero e a intensidade máxima do raio difratado para o ângulo de Bragg exato, surgindo assim um pico de difração, ao invés de uma linha única. Se forem considerados dois planos cristalinos paralelos espaçados por uma distância interplanar  $d_{hkl}$ , para que os raios X incidentes sejam refletidos pelos dois planos e permaneçam em fase, deve satisfazer a equação (1):

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\text{sen}\theta \quad (1)$$

Nessa equação, conhecida como Lei de Bragg,  $\theta$  representa o ângulo de incidência da radiação X,  $\lambda$  o seu comprimento de onda característico e  $n$  a ordem de difração.

Esta técnica de análise foi utilizada para determinação das fases e das impurezas presentes. As análises foram realizadas no NUPRAR – Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos, em um Difratorômetro Shimadzu 6000, a uma tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação de cobre (K- $\alpha$ ).

#### **3.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante útil que permite a caracterização de materiais minerais do ponto de vista de sua morfologia, sua organização e sua composição.

Na microscopia eletrônica de varredura, a superfície da amostra é varrida de ponto a ponto por um feixe de elétrons primário de alta energia. Esse feixe pode interagir de várias formas com o sólido, o que significa que partículas e radiações de natureza diversa podem resultar dessa interação. Assim, os elétrons emitidos atingem um detector e o sinal resultante é amplificado e utilizado para modular o brilho de um tubo de raios catódicos, produzindo assim uma imagem. A amplificação, definida como a razão entre a área da imagem no tubo do osciloscópio e a área varrida da amostra, pode ser ajustada eletronicamente por meio de dispositivos defletores de feixe.

O aparelho utilizado para a análise foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL-30-ESEM. As amostras receberam recobrimento em ouro. Esta análise foi realizada no Núcleo de Pesquisas em Energias Renováveis (NUPER) da

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), e foram tiradas micrografias com aumento de 50X e 2000X para cada amostra.

### **3.5.5. Análises térmicas (TG e ATD)**

A análise termogravimétrica é uma técnica em que a variação do peso de uma amostra de uma substância é registrada em função da temperatura. O instrumento básico da termogravimetria é uma balança de precisão com um forno programado para ter uma elevação linear da temperatura com o tempo.

A curva resultante das análises termogravimétricas (TG) fornece informações a respeito da estabilidade térmica, composição da amostra inicial, possíveis intermediários formados no decorrer do experimento, entre outras.

Com a análise termogravimétrica pode-se obter a mudança de massa da argila em função da temperatura uma vez que a mesma é submetida a um processo de calcinação, além da possibilidade de obtenção de curvas de adsorção. As análises foram realizadas no laboratório do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR/Natal/RN), em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial da Shimadzu, com uso de vazão de 50mL/min de ar, desde da temperatura ambiente até 1100°C, utilizando uma razão de aquecimento de 10°C/min.

### **3.5.6. Adsorção de N<sub>2</sub> (BET)**

O método padronizado para a determinação da área superficial específica se baseia na adsorção física de um gás na superfície do sólido. Em geral, é determinada a quantidade adsorvida de nitrogênio numa camada monomolecular em condições de equilíbrio, à temperatura normal de ebulição do gás (-195,8°C) e para uma faixa de pressões de nitrogênio abaixo de 1 atm. Conhecida esta quantidade e conhecendo-se também a área ocupada por uma molécula de N<sub>2</sub>, a área superficial do sólido pode ser calculada.

A adsorção de um gás na superfície de um sólido é caracterizada por uma isoterma, que representa a quantidade adsorvida no equilíbrio, a uma dada temperatura, em função da razão entre a pressão parcial do gás ( $p$ ) e sua pressão de vapor ( $p_0$ ) na temperatura do ensaio. Essa quantidade aumenta com o aumento de  $p/p_0$  até um determinado ponto correspondente a uma monocamada e, continuando a adsorção, há o surgimento de uma multicamada até surgir uma fase condensada.

Sólidos não-porosos ou pouco porosos apresentam uma isoterma sigmodal típica, no qual na região de baixas pressões relativas, a isoterma sobe rapidamente até o ponto de inflexão da curva e em seguida apresenta um comportamento praticamente linear para pressões intermediárias. A região abaixo do ponto de inflexão corresponde à adsorção monomolecular completa e com a sua localização pode-se determinar o volume de  $N_2$  adsorvido nessa condição. O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) possibilita a localização desse ponto a partir de uma equação obtida pela extensão da teoria de Langmuir para a utilização em adsorção multicamada, admitindo um equilíbrio dinâmico (Brunauer *et al.*, 1938).

Considerando-se um número infinito de camadas de adsorção nestas condições, obtém-se a equação conhecida como equação BET:

$$\frac{p}{Vt(p_0 - p)} = \frac{1}{Vmc} + \frac{(C-1).p}{Vmc.C.p_0} \quad (2)$$

Nesta equação,  $Vt$  é o volume total de gás adsorvido,  $Vmc$  é o volume adsorvido em monocamada e  $C$  é uma constante para cada sistema gás-sólido e para cada temperatura, determinando a forma da isoterma. Um gráfico de  $p/Vt.(p_0-p)$  em função de  $p/p_0$  corresponde a uma equação de reta, cuja intersecção “a” com o eixo para  $p/p_0 = 0$  e sua inclinação “b” permitem determinar os valores de  $Vcm$  e  $C$ :

$$Vmc = \frac{1}{(a+b)} \quad (3)$$

$$C = 1 + \frac{b}{a} \quad (4)$$

A partir de  $Vmc$ , calcula-se o número de moléculas adsorvidas, nas CNTP. Para determinar a área superficial é necessário conhecer a área ocupada por uma molécula de nitrogênio adsorvida. Este valor pode ser estimado a partir da densidade da fase condensada do gás, de modo que para o nitrogênio obtém-se uma área de  $16,2\text{Å}^2$ . Assim, calcula-se a área superficial específica por:

$$S_{BET} = \frac{Vmc.a.N}{Vmol} \quad (5)$$

Onde:  $a$  é a área de uma molécula de nitrogênio adsorvida,  $N$  é o número de avogrado ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) e  $V_{mc}$  é o volume molar.

A análise através do método de BET foi realizada em um equipamento micromeritics ASAP 2020 do Laboratório de Processamento de Gás (LPG), localizado no Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER), utilizando como adsorbato o  $N_2$  e uma temperatura de tratamento de  $150^\circ\text{C}$ , tendo como finalidade a determinação da área superficial da vermiculita, comparando as variações ocorridas das diferentes amostras.

### **3.6. Validação de metodologia para análise cromatográfica**

A cromatografia é um método físico-químico de análise dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes em duas fases que estão em contato. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes.

O gráfico de calibração foi obtido através do método do padrão interno. Foram utilizadas duas substâncias como padrão interno (o decano e o octano) para que este método possa ser utilizado em outros trabalhos. Foram preparadas dez soluções padrões de concentrações diferentes e dentro da faixa de concentração esperada para o analito (1,0 – 2,0)% (m/m). Para compor cada solução padrão, além dos padrões internos e os isômeros do xileno (p-, m- e o-xileno) foi utilizado como solvente o álcool metílico (grau espectroscópico). Cada componente da solução padrão foi analisado separadamente para a determinação dos seus tempos de retenção. Todas as análises foram realizadas em triplicata e sob as mesmas condições.

As análises cromatográficas foram realizadas em um CG/MS - VARIAN, modelo 3800/2200, equipado com um injetor automático modelo CP8410, detector por ionização de chama (DIC) e interfaceado pelo software Saturn WS.

As condições de análise foram as seguintes: o gás de arraste foi o hélio (5.0 analítico, White Martins); a injeção foi realizada através de injetor automático, introduzindo  $1\mu\text{L}$  de amostra sob uma temperatura de  $230^\circ\text{C}$ ; o fluxo do gás de arraste se manteve constante e

igual a 1 mL/min; a temperatura do detector foi de 250 °C e a programação do forno iniciou a uma temperatura de 40 °C (1 min) e aumentou para 200 °C (8 °C/min). A coluna utilizada foi uma capilar de sílica fundida de baixa polaridade, com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 µm e fase estacionária composta por 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano (VARIAN – CP8751).

Para os cálculos da precisão foram utilizados os dados obtidos para as curvas de calibração. Para os cálculos da exatidão foram preparadas 5 soluções contendo, cada uma: 94,4% de metanol, 1,4% de decano, octano e orto xileno, 0,7% de para e meta xilenos. Os cálculos estatísticos necessários foram feitos com o auxílio do programa Croma Validate 1.0.

Os tempos de retenção para cada analito de interesse estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Tempo de retenção dos compostos.

<b>Composto</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>
<b>Octano</b>	5,919 ± 0,02
<b>(p+m)-xileno</b>	7,282 ± 0,02
<b>o-xileno</b>	7,726 ± 0,02
<b>Decano</b>	9,825 ± 0,02

# **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

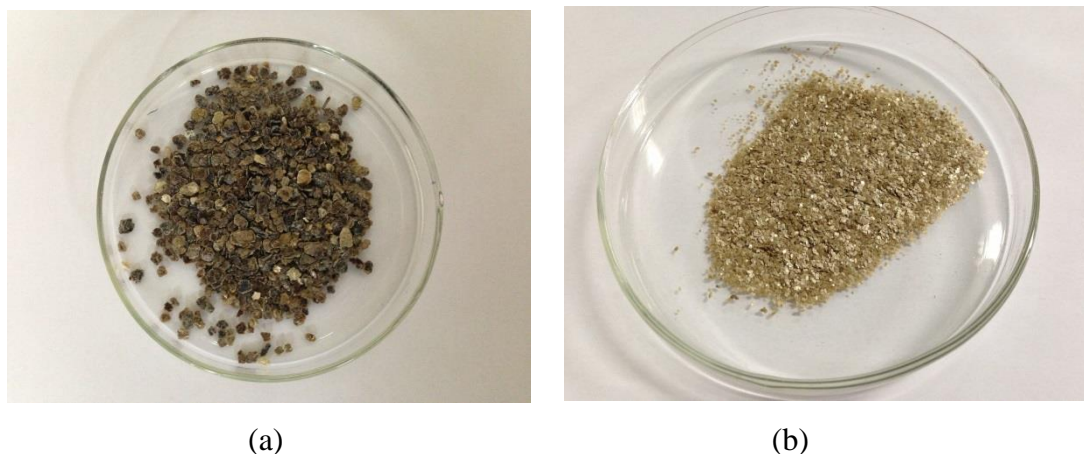
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Tratamento da argila

#### 4.1.1. Purificação da vermiculita e obtenção de sua forma sódica

Com o processo de purificação, ativação e separação por granulometria da vermiculita percebe-se uma alteração visual do aspecto.

Figura 11. (a) Vermiculita bruta. (b) Vermiculita purificada, ativada (fração 35 mesh).



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que grande parte das impurezas foram retiradas uma vez que houve mudança na cor de mais escura na vermiculita bruta para mais clara na vermiculita tratada além de conseguiu-se uma granulometria uniforme e adequada para os experimentos posteriores.

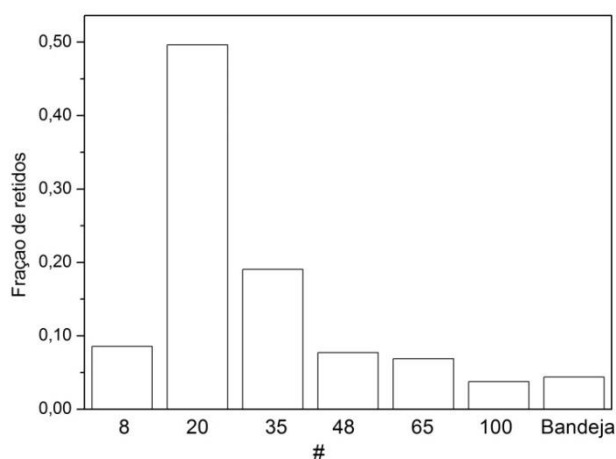
#### 4.1.2. Ensaio granulométrico

Após a realização do tratamento e da ativação fez-se o estudo granulométrico cujos resultados estão apresentados na Tabela 3 e no Gráfico 1.

Tabela 3. Tabela com as peneiras utilizadas e a fração de retidos.

	Fração de retidos
# 8	0,0855
# 20	0,4964
# 35	0,1907
# 48	0,0773
# 65	0,0688
# 100	0,0376
Bandeja	0,0438
Total	1

Gráfico 1. Representação das frações retidas por peneira.



Percebe-se que a maior fração da vermiculita era de 20 mesh, porém optou-se por utilizar a fração de 35 mesh por ter uma granulometria menor e se adequar melhor para a realização dos experimentos.

## 4.2. Caracterização

### 4.2.1. Determinação da Capacidade de Troca catiônica

Determinou-se a capacidade de troca catiônica da vermiculita tratada (35 mesh), conforme procedimento descrito. Realizou-se o experimento em duplicata (amostra 1 e 2) e a saturação com acetato de amônio foi repetida cinco vezes para cada amostra a fim de retirar o máximo de sódio possível. A amostra é pesada a cada troca, pois a separação da vermiculita e



da solução é realizada por filtração comum e uma parte do sólido é perdida. Durante a realização do experimento foi observada a necessidade da diluição das primeiras amostras devido a limitação do equipamento utilizado.

A Tabela 4 apresenta os resultados das pesagens, a absorvância (nm) obtida pelo equipamento, a concentração de sódio (ppm) calculada pela curva de calibração gerada utilizando variadas concentrações de cloreto de sódio, concentração de sódio em miligramas, miliequivalentes de carga (sódio) presentes na amostra de vermiculita e os miliequivalentes que teria em 100g dessa vermiculita.

Tabela 4. Resultados obtidos para a CTC.

<b>Diluída 5x</b>										
<b>Amostra</b>	<b>1.1</b>	<b>2.1</b>	<b>1.2</b>	<b>2.2</b>	<b>1.3</b>	<b>2.3</b>	<b>1.4</b>	<b>2.4</b>	<b>1.5</b>	<b>2.5</b>
<b>Massa (g)</b>	0,9079	0,9127	0,8102	0,8006	0,7613	0,7301	0,7098	0,6797	0,6787	0,6358
<b>Abs (nm)</b>	0,1091	0,109	0,0125	0,014	0,0136	0,0101	0,009	0,0087	0,0085	0,0081
<b>Conc. Na (ppm)</b>	200,6329	200,445	19,1215	21,94	21,1884	14,6119	12,545	11,9813	11,6055	10,8539
<b>mg de Na (1)</b>	10,031645	10,02225	0,95608	1,097	1,05942	0,7306	0,62725	0,599065	0,58028	0,5427
<b>mg de Na (2)</b>	50,158225	50,11125								
<b>meq de Na</b>	2,1807924	2,17875	0,04157	0,0477	0,046062	0,03177	0,02727	0,026046	0,02523	0,0236
<b>meq/100g</b>	240,20183	238,7148	5,13064	5,95749	6,050406	4,35077	3,84217	3,832029	3,7173	3,71114
<b>Amostra 1</b>	258,94235									
<b>Amostra 2</b>	256,56624									
<b>Média</b>	257,75429									

Obteve-se uma capacidade de troca de 257,7543 meq/100g, valor acima do descrito pela literatura para a vermiculita bruta (144 meq/100g).

#### 4.2.2. Fluorescência de raios X (FRX)

A análise de Fluorescência de raios X foi realizada apenas na vermiculita natural. Além da identificação dos compostos presentes sob a forma de óxido, a técnica fornece também as fases presentes na argila investigada. Os resultados estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de FRX da vermiculita natural.

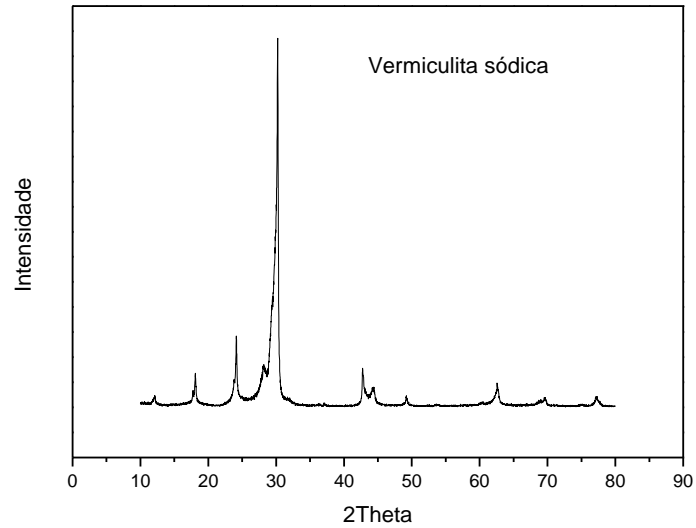
<b>Parâmetros</b>	<b>Resultado (%)</b>
Alumínio	12,7466
Bário	0,2077
Calcio	3,2554
Cromo	0,2491
Enxofre	0,0523
Ferro	10,9429
Fósforo	0,3073
Magnésio	25,2460
Manganês	0,2481
Níquel	1,2509
Potássio	2,8845
Silício	41,5896
Sódio	0,2224
Titânio	0,7971

Os resultados mostram que a vermiculita é formada por silício, magnésio e alumínio, confirmando que a estrutura cristalina da argila é formada por um magnésio alumino silicato  $[(Mg, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}]$  e níquel alumino silicato  $[(Ni, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}]$ .

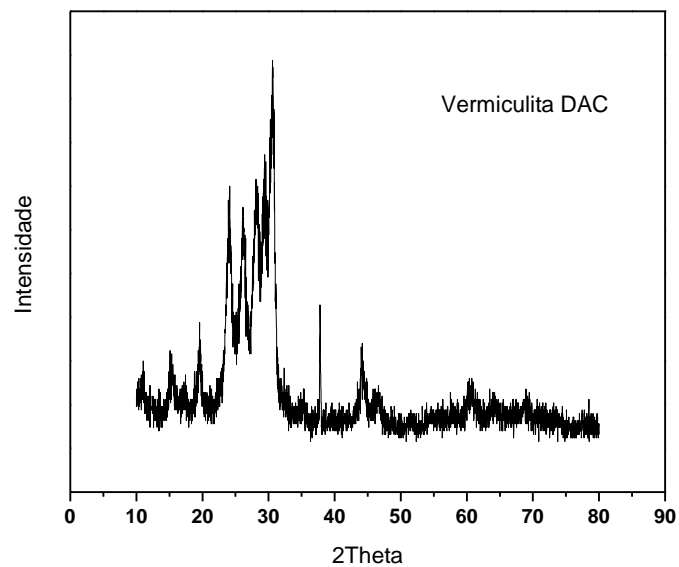
#### **4.2.3. Difração de raios X**

Foram realizadas análises de DRX para a vermiculita natural e para a modificada por tensoativos (DAC e CTAB) na granulometria de 35 mesh. Os gráficos obtidos estão apresentados no Gráfico 2.

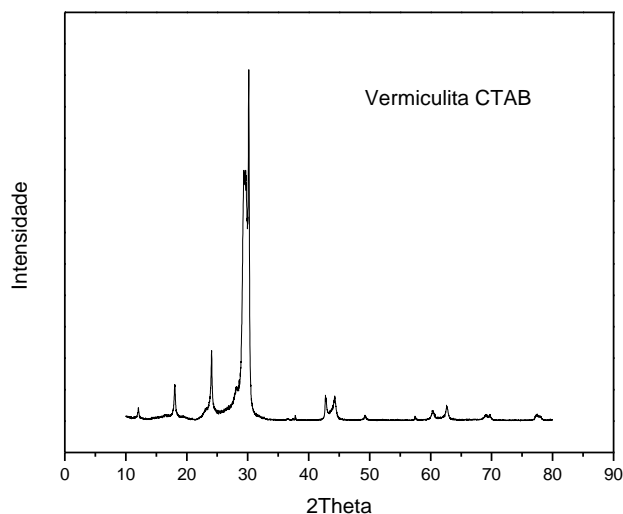
Gráfico 2. Difratoogramas de RX das vermiculitas: a) Vermiculita natural; b) Vermiculita modificada com DAC; c) Vermiculita modificada com CTAB.



(a)



(b)



(c)

Os picos que aparecem em  $2\theta$  de, aproximadamente,  $18,7^\circ$  e  $21,2^\circ$ , embora de baixa intensidade, são característicos da vermiculita. As amostras apresentaram como impurezas pequenas quantidades de quartzo, aproximadamente,  $24,96^\circ$   $2\theta$  e de sepiolita, em aproximadamente,  $31,28^\circ$   $2\theta$  (Santos *et al.*, 2002).

Percebe-se que, para a vermiculita modificada com o DAC houve uma alteração significativa no difratograma, indicando a presença do tensoativo na estrutura da argila. Para o CTAB não houve uma mudança significativa.

#### 4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 12 temos a micrografia da vermiculita modificada com o cloreto de dodecilamônio na CMC com um aumento de 50X e na Figura 13, a mesma amostra com um aumento de 2000X.

Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura para a vermiculita com DAC, com aumento de 50X.

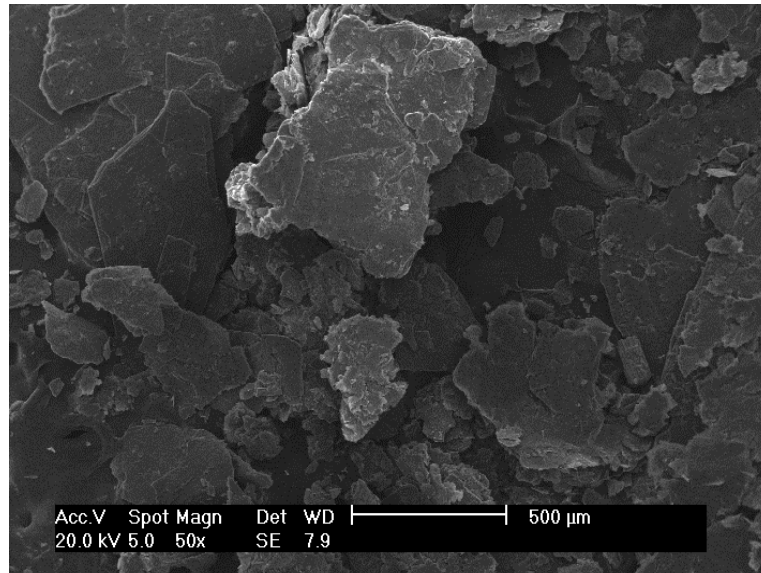
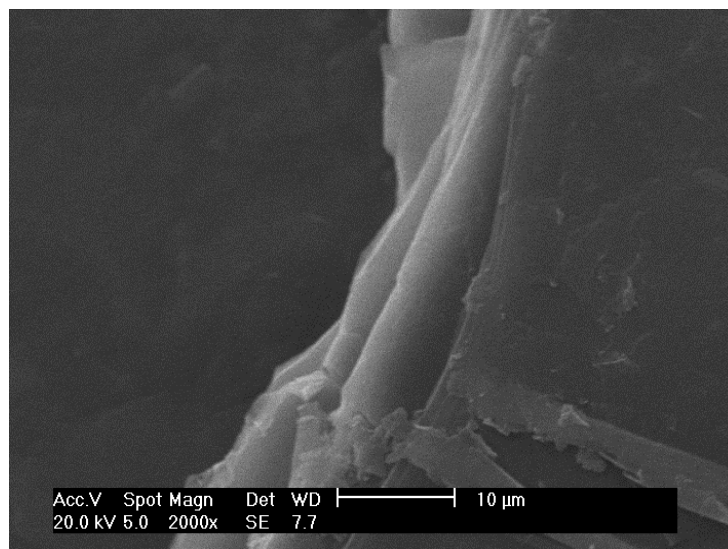


Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura para a vermiculita com DAC, com aumento de 2000X.



Na Figura 14 e na Figura 15 temos a micrografia da vermiculita bruta com um aumento de 50X e 2000X, respectivamente.

Figura 14. Vermiculita Bruta com um aumento de 50X.

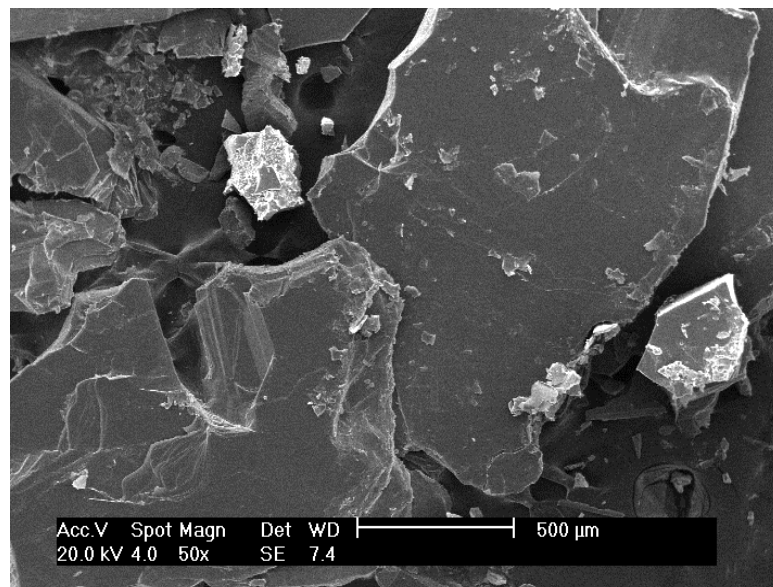
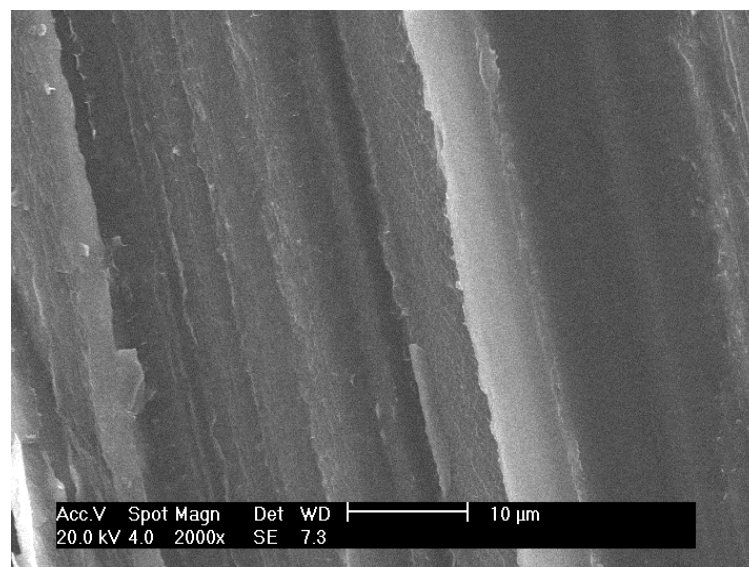


Figura 15. Vermiculita Bruta com um aumento de 2000X.



Na Figura 16 e na Figura 17 temos a micrografia da vermiculita modificada com uma solução de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na CMC com um aumento de 50X e 2000X, respectivamente.

Figura 16. Vermiculita modificada com CTAB com aumento de 50X.

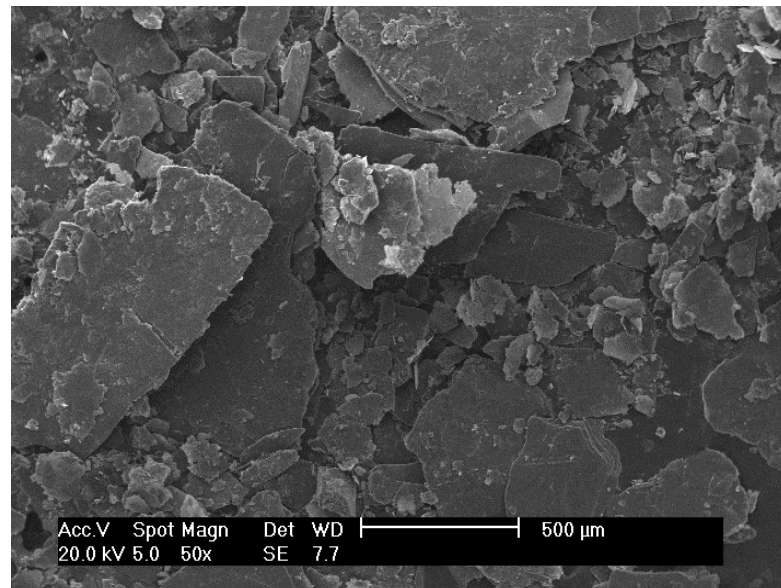
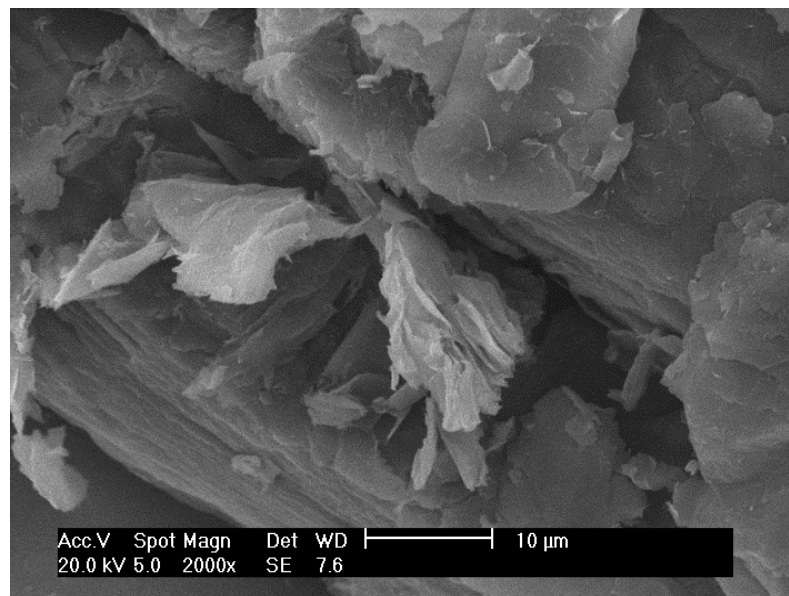


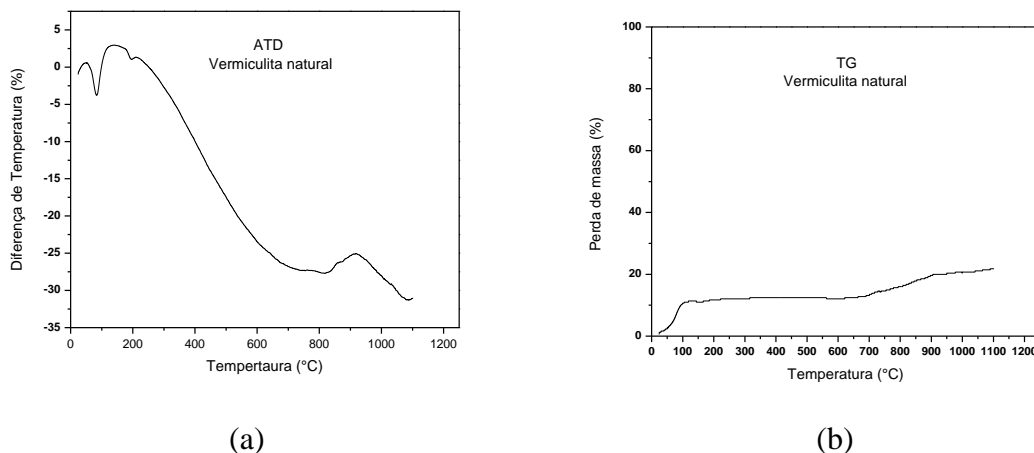
Figura 17. Vermiculita modificada com CTAB com aumento de 2000X.



#### 4.2.5. Análises Térmicas (TG e ATD)

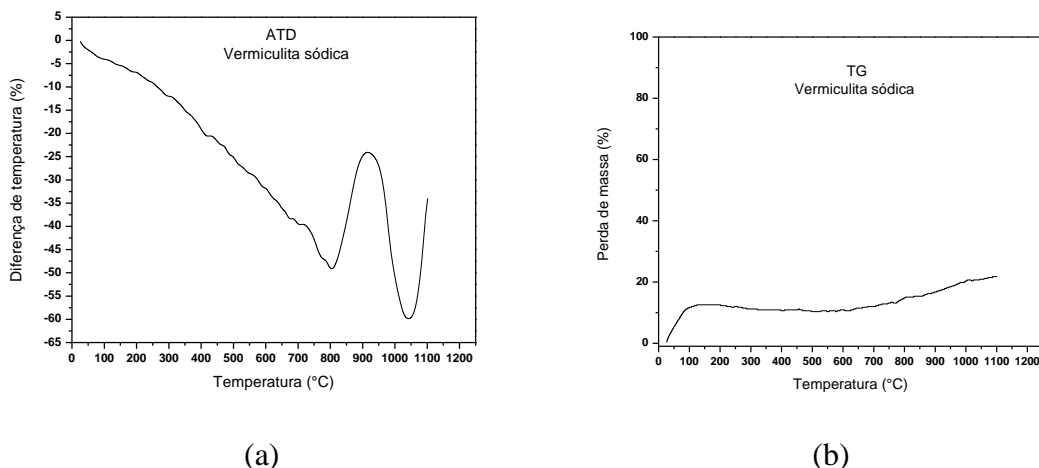
No Gráfico 3 temos as curvas ATD (análise térmica diferencial) e TG (termogravimétrica) da amostra da vermiculita bruta (natural).

Gráfico 3. Análise térmica da vermiculita natural: a) ATD e b) TG.



A análise térmica diferencial (Gráfico 3a) para a vermiculita natural exibe um pico endotérmico que ocorre entre 30 °C e 110 °C. Na análise termogravimétrica este fenômeno é confirmado com uma perda de massa um pouco superior a 10%, o que indica perda de água líquida, ou seja, água que preenche os capilares da vermiculita. A 160 °C um pequeno pico endotérmico na curva ATD exibe a perda de água adsorvida na superfície da vermiculita livre. A perda de massa foi de aproximadamente 21% (Gráfico 3b).

Gráfico 4. Análise térmica da vermiculita sódica: a) ATD e b) TG.

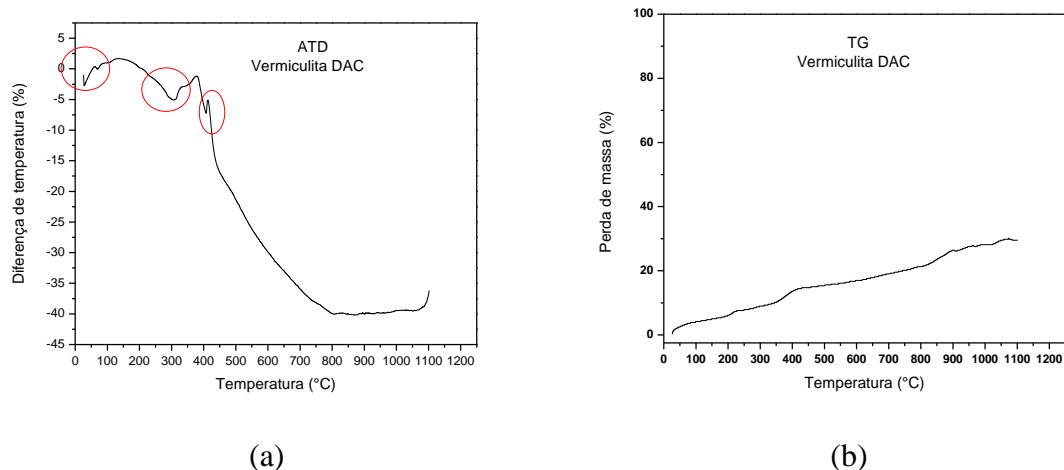


A análise térmica diferencial para a vermiculita sódica (Gráfico 4a) não exibe pico endotérmico característico de água livre. Assim como na vermiculita natural, há uma perda de massa de 10% nos primeiros 100 °C. Na curva ATD, acima de 700 °C, a presença do pico



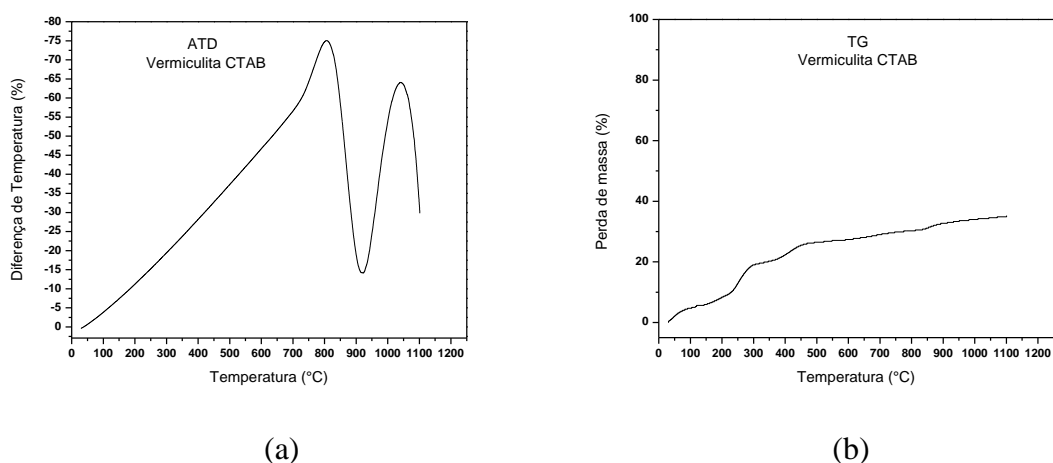
endo-exotérmico pode ser atribuída a destruição do retículo cristalino (Santos *et al.*, 2002). A perda de massa foi um pouco superior a 20% (Gráfico 4b).

Gráfico 5. Análise térmica da vermiculita modificada com DAC: a) ATD e b) TG.



A análise térmica diferencial (Gráfico 5a) para a vermiculita modificada com o DAC apresenta um pico endotérmico característico da perda da água livre (50°C). Entre 270 °C e 450 °C há picos endotérmicos que podem ser característicos da água que preenche canais na estrutura cristalina. A perda de massa foi de quase 30% (Gráfico 5b).

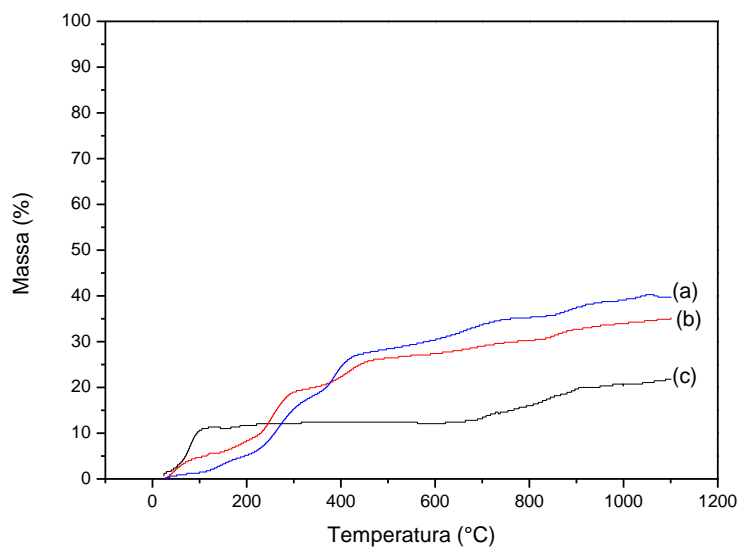
Gráfico 6. Análise térmica da vermiculita modificada com CTAB: a) ATD e b) TG.



A análise térmica diferencial (Gráfico 6a) para a vermiculita modificada com o CTAB não exibe pico endotérmico característico de água livre. Assim como na vermiculita sódica,

na curva ATD, acima de 700 °C, há a presença do pico endo-exotérmico que também pode ser atribuída a destruição do retículo cristalino (Santos *et al.*, 2002). A perda de massa foi de quase 40% (Gráfico 6b).

Gráfico 7. Curvas termogravimétricas da vermiculita: (a) modificada com CTAB; (b) modificada com DAC; (c) natural

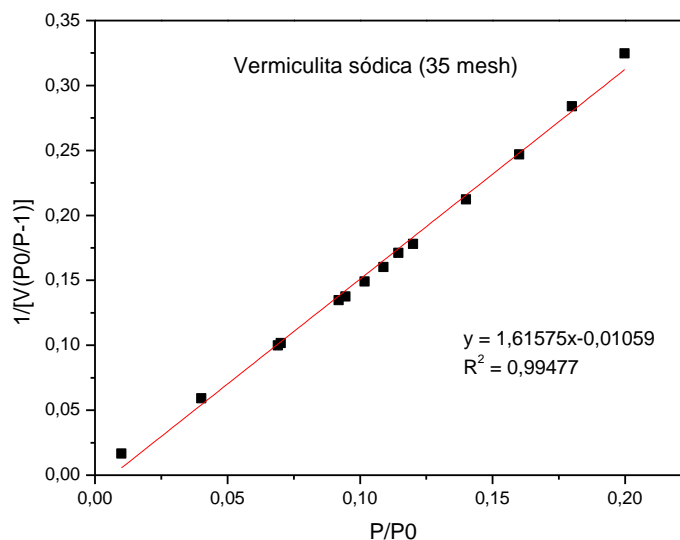


Com o gráfico comparativo percebe-se que houve um ganho de massa da vermiculita natural após a modificação com os tensoativos.

#### 4.2.6. Adsorção de N<sub>2</sub> (BET)

Realizaram-se estudos de adsorção de nitrogênio sobre a superfície da vermiculita natural, modificada com CTAB e com DAC. Os resultados estão dispostos no **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, que apresenta os dados da isoterma BET linearizada para a vermiculita sódica.

Gráfico 8. Linearização da isoterma BET para a vermiculita sódica.



Utilizando as equações já descritas na metodologia, encontram-se os valores da constante C e do volume adsorvido em monocamada,  $V_{mc}$ .

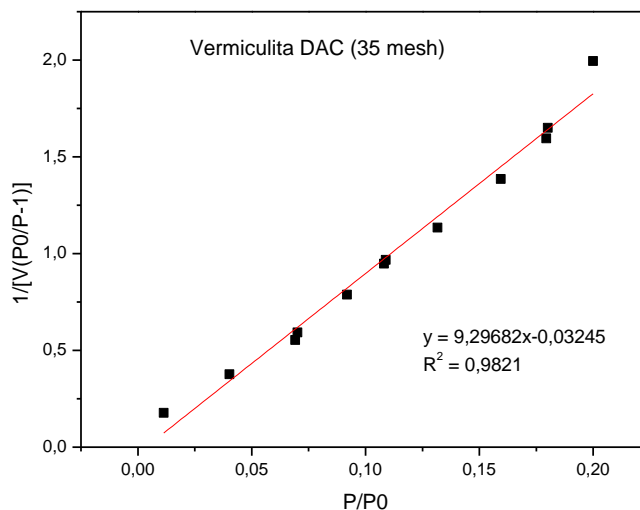
$$C = -151,640862$$

$$V_{mc} = 0,6230 \text{ cm}^3/\text{g}$$

A área superficial específica da vermiculita sódica é de  $2,7120 \pm 0,0553 \text{ m}^2/\text{g}$ .

O gráfico para o experimento de adsorção do nitrogênio sobre a superfície da vermiculita modificada com DAC está apresentado no Gráfico 9.

Gráfico 9. Linearização da isoterma BET da vermiculita modificada com DAC.



Realizando-se os cálculos os seguintes valores de C e  $V_{mc}$  foram determinados:

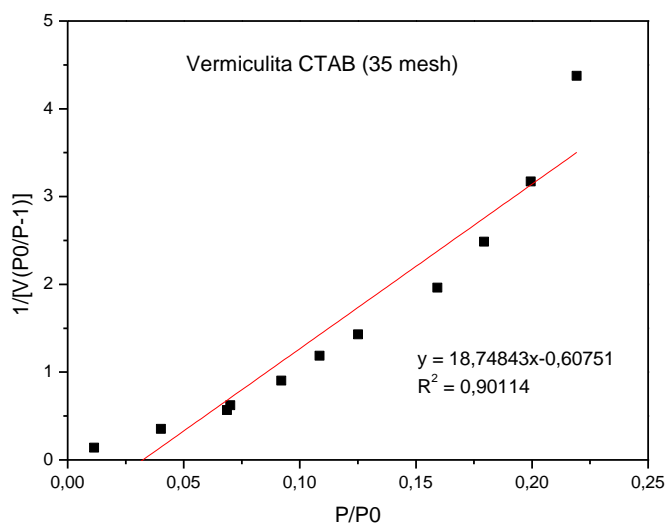
$$C = -285,530034$$

$$V_{mc} = 0,1079 \text{ cm}^3/\text{g}$$

A área superficial específica calculada para a vermiculita modificada com DAC é de  $0,4699 \pm 0,0193 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Para a vermiculita modificada com CTAB, foi obtido o seguinte gráfico (Gráfico 10) com o experimento de adsorção de nitrogênio.

Gráfico 10. Linearização da isoterma BET da vermiculita modificada com CTAB.



Realizando-se os cálculos obteve-se os valores de  $C$  e  $V_{mc}$  abaixo descritos.

$$C = -29,861078$$

$$V_{mc} = 0,0551 \text{ cm}^3/\text{g}$$

O valor encontrado para a área superficial da vermiculita modificada com CTAB foi de  $0,2400 \pm 0,0261 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Abaixo temos uma tabela resumo com os valores das áreas superficiais específicas para cada amostra.

Tabela 6. Área superficial específica para cada amostra.

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial específica (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
<b>Vermiculita sódica (35 mesh)</b>	$2,7120 \pm 0,0553$
<b>Vermiculita DAC (35 mesh)</b>	$0,4699 \pm 0,0193$
<b>Vermiculita CTAB (35 mesh)</b>	$0,2400 \pm 0,0261$

Com os ensaios de BET, confirma-se a adsorção do tensoativo na superfície e no interior da estrutura da vermiculita devido a redução considerável da sua área superficial. Percebe-se, também, que para valores de área mais baixos há uma maior incerteza na medição.

Segue em anexo (anexo I) o relatório das análises.

### 4.3. Validação de metodologia para análise cromatográfica

Para a validação do método cromatográfico de análise foram feitas curvas de calibração utilizando as áreas dos picos dos analitos ( $A_a$ ) e as suas respectivas massas pesadas ( $m_a$ ), e a área ( $A_{p.i.}$ ) e a massa pesada ( $m_{p.i.}$ ) do decano, padrão interno escolhido para a calibração.

Na Tabela 7 temos as equações para as curvas e o seu coeficiente de correlação.

Tabela 7. Curvas de Calibração CG.

Substância	Equação	$R^2$
(p+m)-xileno	$y = 1,11417x - 0,05082$	0,98836
o-xileno	$y = 1,06452x + 0,02997$	0,99204
xileno	$y = 1,19616x - 0,24094$	0,97917

A seguir temos os gráficos correspondentes para cada curva de calibração, (p+m)-xileno (Gráfico 11), *o*-xileno (Gráfico 12) e xileno (Gráfico 13).

Gráfico 11. Curva de calibração para o (p+m)-xileno.

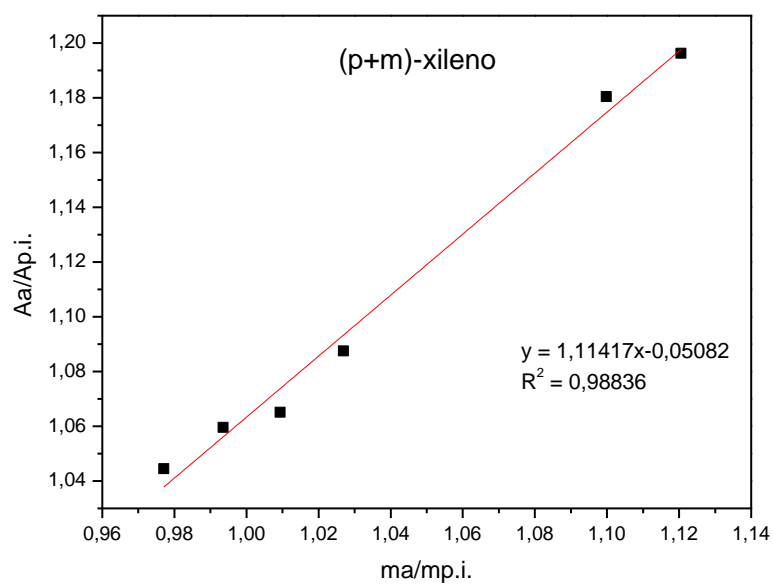


Gráfico 12. Curva de calibração para o o-xileno.

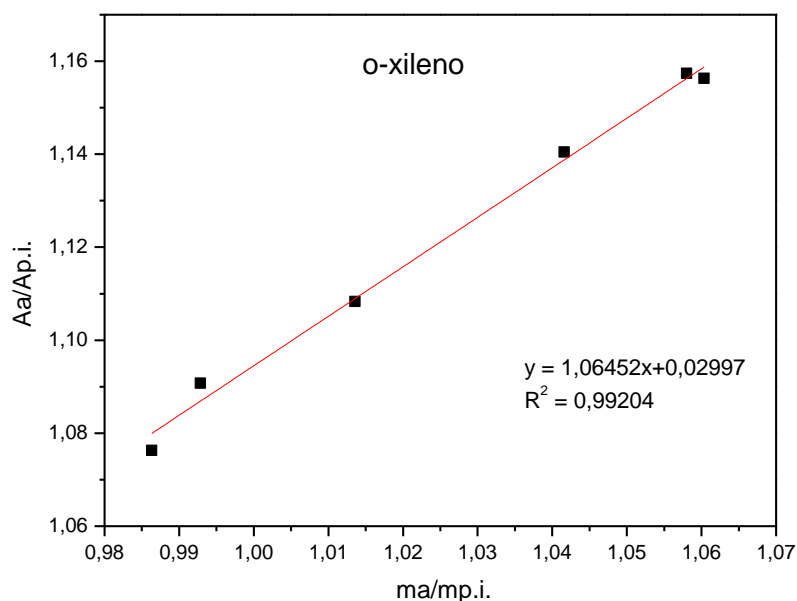
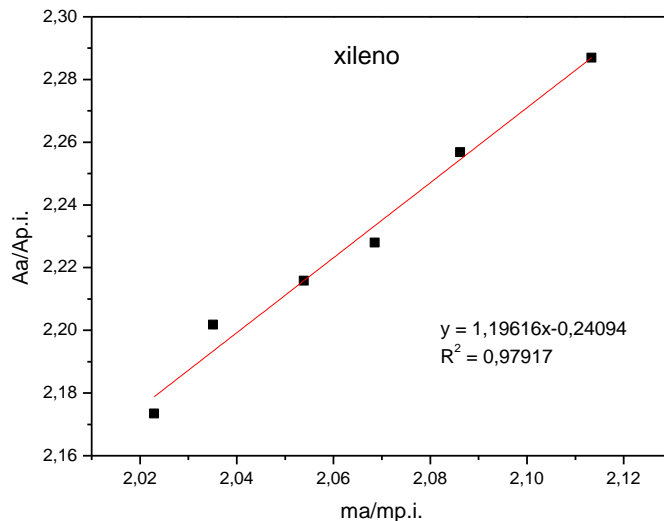


Gráfico 13. Curva de calibração para o xileno.

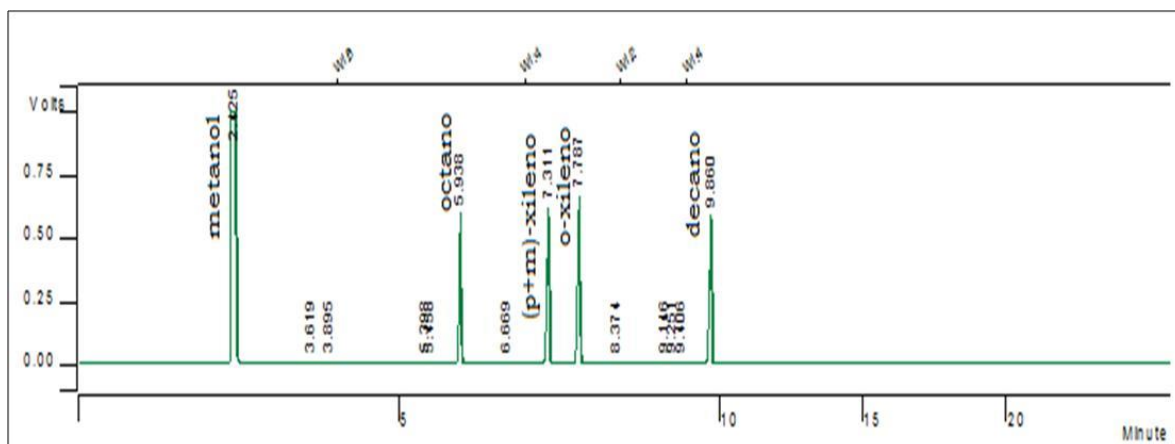


Os dados referentes às curvas de calibração demonstraram que a resposta do equipamento em relação às amostras analisadas pelo método cromatográfico desenvolvido apresentaram coeficientes de correlação satisfatórios.

Na Figura 18 temos uma representação de um cromatograma obtido pelo equipamento.



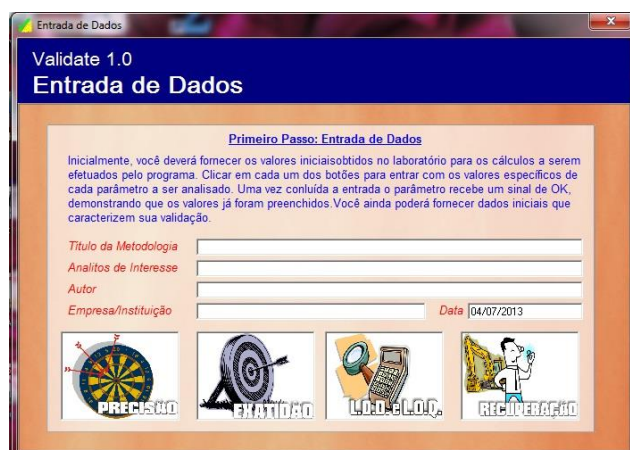
Figura 18. Cromatograma.



O cromatograma apresentado mostrou uma boa resolução na eluição dos componentes da mistura, apresentando coeluição entre dois dos isômeros, o que torna o método ineficiente na análise quantitativa desses isômeros (para- e meta-xilenos).

De posse desses dados foram realizados os cálculos através do programa Validate 1.0.

Figura 19. Interface do programa Validate 1.0.

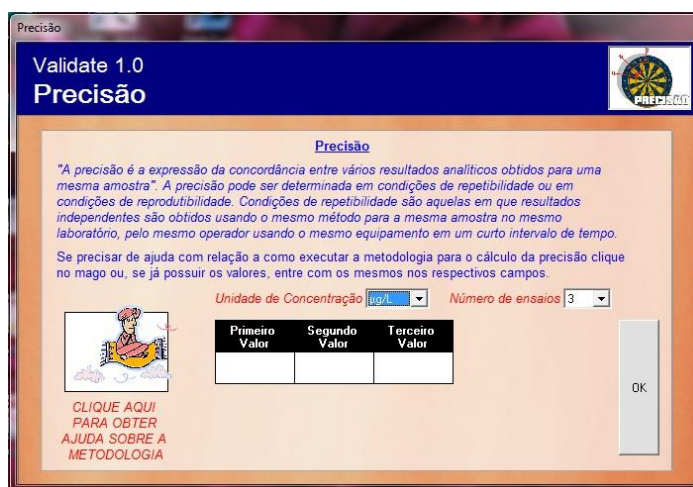


Fonte: Printscreen do programa.

Utilizaram-se apenas os recursos de cálculo da precisão e exatidão, e a validação foi feita apenas para o (p+m)-xileno e para o *o*-xileno.

Para a precisão foi feita a média entre a resposta obtida para cinco análises, variando-se a concentração de cada um dos analitos.

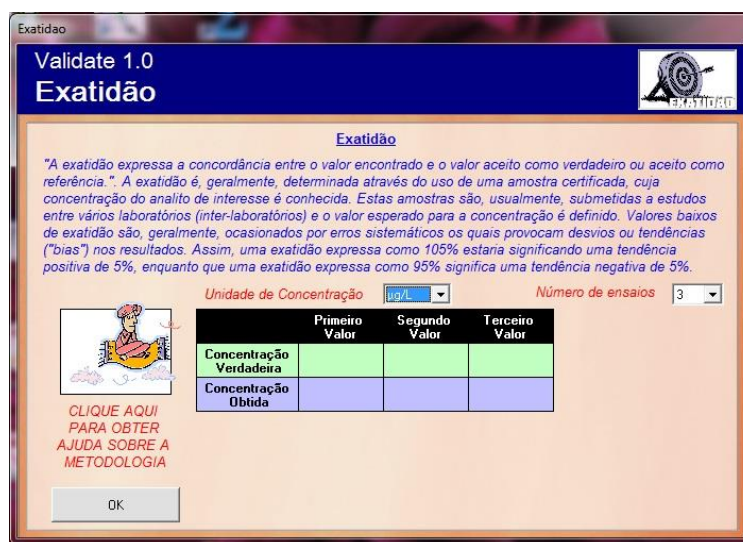
Figura 20. Interface do programa para o cálculo da precisão.



Fonte: Printscreen do programa.

Para o cálculo da exatidão entra-se com o valor teórico da concentração e com o valor obtido pela resposta do equipamento utilizando a curva de calibração. Foram realizados cinco ensaios em uma mesma concentração.

Figura 21. Interface do programa para o cálculo da exatidão.



Fonte: Printscreen do programa.

Após a entrada dos dados, o programa reporta os resultados em forma de relatórios que se encontram no anexo II.

O resultado obtido para o desvio padrão relativo para o *o*-xileno foi de 0,454%, a precisão foi de 99,545%, o erro de 1,783% e a exatidão igual a 98,216%. Para o (p+m)-

xilenos foi obtido 0,070% de desvio padrão, 99,929% de precisão, um erro de 0,464% e 99,535% de exatidão.

A precisão do método se mostrou satisfatória, que representa a variabilidade dos valores medidos em torno de um valor médio (calculado pelo desvio padrão relativo). A exatidão, uma vez que é calculada através do valor experimental e do considerado verdadeiro, mostrou que o erro do experimento está dentro dos valores permitidos.

## **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES**

## 5. CONCLUSÕES

De acordo com os estudos realizados na literatura, observa-se que as argilas são amplamente utilizadas como adsorventes, tanto para purificação como para separação. Os tensoativos, quando em contato com essas argilas, podem ser adsorvidos tanto fisicamente como quimicamente, modificando o espaçamento interlamelar desses materiais, dependendo da natureza do tensoativo.

Com as análises termogravimétricas realizadas, foi possível avaliar as perdas de massa da argila e caracterizá-la de acordo com esses parâmetros. Com a microscopia eletrônica de varredura é possível ver a organização lamelar da argila e observar o tipo de distribuição e a característica desses minerais.

Com as análises de DRX e FRX pode-se saber mais sobre a composição e as fases presentes nessa argilas.

Com a determinação da CTC, foi possível confirmar o potencial da vermiculita para ser utilizada como adsorvente, além de verificar a eficiência dos procedimentos de purificação e de obtenção da forma sódica, que aumentaram a capacidade de troca catiônica da vermiculita.

O método cromatográfico desenvolvido é preciso e exato, podendo ser usado na quantificação do (p+m)-xileno e do *o*-xileno.

Por fim, conclui-se que os adsorventes modificados podem apresentar um potencial considerável para a separação dos isômeros, uma vez que o espaço cristalino foi alterado podendo apresentar seletividade a um deles.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguiar, M. R. M. P. de; Novaes, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, p. 1145-1154, 2002.
2. Akhter, M. S. Effect of acetamide on the critical micelle concentration of aqueous solutions of some surfactants. **Colloids and Surface**, v. 121, p. 103-109, 1997.
3. Almeida, Raman Kenned de Sousa. Híbridos inorgânico-orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas - Adsorção e Calorimetria. Dissertação de Mestrado, UFPB. João Pessoa: DQ/PPGQ, 2008.
4. Attwood, D.; Elworthy, P. H.; Kayne, S. B. Membrane osmometry of solubilized system. **The journal of Pharmacy and Pharmacology**, 23, 77-84, 1971.
5. Bache, W. B. The measurement of cation exchange capacity of soils. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 27, 273-280, 1976.
6. Benito, I.; Garcia, M. A.; Monge, C.; Saz, J. M.; Marina, M. L. Spectrophotometer and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts. **Colloids and Surface**, v. 125, p. 221-224, 1997.
7. Bertella, F.; Arcosi, Marta; Bieseki, Lindiane; Sherer, Robinson P.; Penha, Fábio G.; Pergher, Sibebe B. C.; Lengler, Hélio C. M. Determinação da capacidade de troca catiônica em argilas. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau, SC. **Livro de Resumos do XVI Encontro de Química da Região Sul** Blumenau, SC: FURB, 2008, 50.
8. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
9. Coelho, Antonio Carlos Vieira; Santos, Pérsio de Souza; Santos, Helena de Souza. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão **Quim. Nova**, 30, 5, 1282-1294, 2007.
10. Cooney, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. USA: Lewis Publishers, 1999.
11. Curbelo, F. D. da S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. Tese de doutorado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2006.
12. Custodio, J. V. Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço carbono em processos de hidrojetamento e na composição de tintas à base d'água. Dissertação de mestrado, USP. São Paulo: IQUSP, 2006.
13. Dohrmann, R. Cation exchange capacity methodology I: An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results. **Applied Clay Science**, 34, 31-37, 2006.

14. Faria, D. L. A.; Constantino, V. R. L.; Dias, P. M. Argilas saturadas com tetra(N-metil-4-piridil)porfirina: influência das características dos filossilicatos nos deslocamentos batocrômicos da banda Soret. In: 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, v. 1, 2000, Poços de Caldas, MG. **Livro de Resumos da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** Poços de Caldas, MG: UFScar, 2000, 184.
15. Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.
16. Gomes, D. A. de A. Aplicação de microemulsões na solubilização de frações pesadas de petróleo. Dissertação de mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2009.
17. Gomide, R. Operações Unitárias. v. 4, 1ª Ed., São Paulo: Reynaldo Gomide, 1988.
18. Harris, D. C. Análise química quantitativa. 5ª Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2001.
19. Hunter, R. J. Introduction to Modern Colloid Science. New York: Oxford University Press, 1992.
20. Israelachvili, J. N. Intermolecular and surface forces. London: Academic Press, 1991.
21. Lanças, F. M. Validação de métodos cromatográficos de análise. v. 6, 6ª Ed., São Carlos: Rima Editora, 2004.
22. Lange, K. R. Surfactants - A practical handbook. Munich: Hanser Publishers, 1999.
23. Ma, G.; Li, G.; Xu, Y.; Wang, H.; Ye, X. Determination of the first and second CMCs of surfactants by adsorptive voltammetry. **Colloids and Surface**, v. 143, p. 89-94, 1998.
24. Malcolm, R. L.; Kennedy, V. C. Rate of cation exchange on clay minerals as determined by specific ion electrode techniques. **Soil Science Society of America Proceedings**, 34, 247–253, 1969.
25. Maniasso, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
26. Martins, J. Utilização de minerais não metálicos na proteção do meio ambiente. 1º Seminário sobre Meio Ambiente, Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP), Uberlândia/MG, 1992.
27. Mittal, K. L. Solution Chemistry of Surfactants. v. 1, 1ª Ed., New York: Plenum Press, 1979.
28. Moura, M. C. P. A. Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris. . Dissertação de mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1997.
29. Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.



30. Santos, C. P. F. dos; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F.; Sobrinho, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, p. 178-182, 2002.
31. Soares, A. P. J. Aplicação de microemulsão na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos. Dissertação de mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2012.
32. Tanford, C. The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes. 2<sup>a</sup> Ed., New York: Wiley, 1980.
33. Teixeira-Neto, Érico; Teixeira-Neto, Ângela Albuquerque. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado  
**Química Nova**, 32, 809-817, 2009.
34. Teixeira, L. A. de C. Investigação calorimétrica da interação entre poli(n-isopropilacrilamida) e surfatantes iônicos. Dissertação de mestrado, UNICAMP. Campinas, SP: Instituto de Química, Departamento de físico-química, 2004.
35. Walker, G. F. Diffusion of exchangeable cations in vermiculite. **Nature**, 184, 1392–1393, 1959.
36. Weest, C. C.; Harwell, J. H. Surfactants and subsurface remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 2324-2330, 1992.
37. Ysambertt, F.; Vejar, F.; Parede, J.; Salager, J. L. The absorbance deviation method: a spectrophotometric estimation of the critical micelle concentration (CMC) of ethoxylated alkylphenol surfactants. **Colloids and Surface**, v. 137, p. 189-196, 1998.

**ANEXOS**

## ANEXO I

### Relatórios das análises de BET

ASAP 2020 V3.04 G                      Unit 1                      Serial #: 1141                      Page 1

Sample: VER.NAT-09-07-2013  
Operator: Monica  
Submitter: LQG  
File: C:\2020\DATA\2013\000-035.SMP

Started: 9/7/2013 11:31:23                      Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 9/7/2013 13:43:04                      Analysis Bath Temp.: -195.761 °C  
Report Time: 9/7/2013 13:49:14                      Thermal Correction: No  
Sample Mass: 0.1913 g                      Warm Free Space: 16.9647 cm<sup>3</sup> Measured  
Cold Free Space: 49.9537 cm<sup>3</sup>                      Equilibration Interval: 10 s  
Low Pressure Dose: None                      Automatic Degas: Yes

#### Summary Report

##### Surface Area

Single point surface area at P/P<sub>0</sub> = 0.199808241: 2.6788 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 2.7120 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 3.4218 m<sup>2</sup>/g

ASAP 2020 V3.04 G Unit 1 Serial #: 1141 Page 2

Sample: VER.NAT-09-07-2013  
 Operator: Monica  
 Submitter: LOG  
 File: C:\2020\DATA\2013\000-035.SMP

Started: 9/7/2013 11:31:23 Analysis Adsorptive: N2  
 Completed: 9/7/2013 13:43:04 Analysis Bath Temp.: -195.761 °C  
 Report Time: 9/7/2013 13:49:14 Thermal Correction: No  
 Sample Mass: 0.1913 g Warm Free Space: 16.9647 cm<sup>3</sup> Measured  
 Cold Free Space: 49.3937 cm<sup>3</sup> Equilibration Interval: 10 s  
 Low Pressure Dose: None Automatic Degas: Yes

**Isotherm Tabular Report**

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
			00:53	763.341370
0.010033477	7.658968	0.6136	01:09	
0.040113773	30.620502	0.7057	01:12	
0.068998562	52.669456	0.7424	01:14	
0.070065639	53.484001	0.7407	01:16	
0.091954758	70.192871	0.7513	01:18	
0.094486215	72.125237	0.7588	01:21	
0.101705252	77.635826	0.7596	01:23	
0.108895369	83.117470	0.7631	01:25	
0.114487518	87.393059	0.7556	01:27	
0.119969150	91.577415	0.7653	01:30	
0.139990353	106.860428	0.7666	01:32	
0.160003660	122.137413	0.7713	01:34	
0.179878120	137.308411	0.7722	01:36	
0.199808241	152.521896	0.7690	01:39	
0.207632499	158.494476	0.7700	01:41	
0.307646132	234.839020	0.7446	01:43	
0.424787062	324.257538	0.6937	01:46	
0.524467870	400.348022	0.6236	01:48	
0.622145654	474.909515	0.5707	01:50	
0.721670784	550.881165	0.5456	01:53	
0.819442957	625.514709	0.6392	01:55	
0.900279493	687.220581	0.9545	01:58	

ASAP 2020 V3.04 G

Unit 1

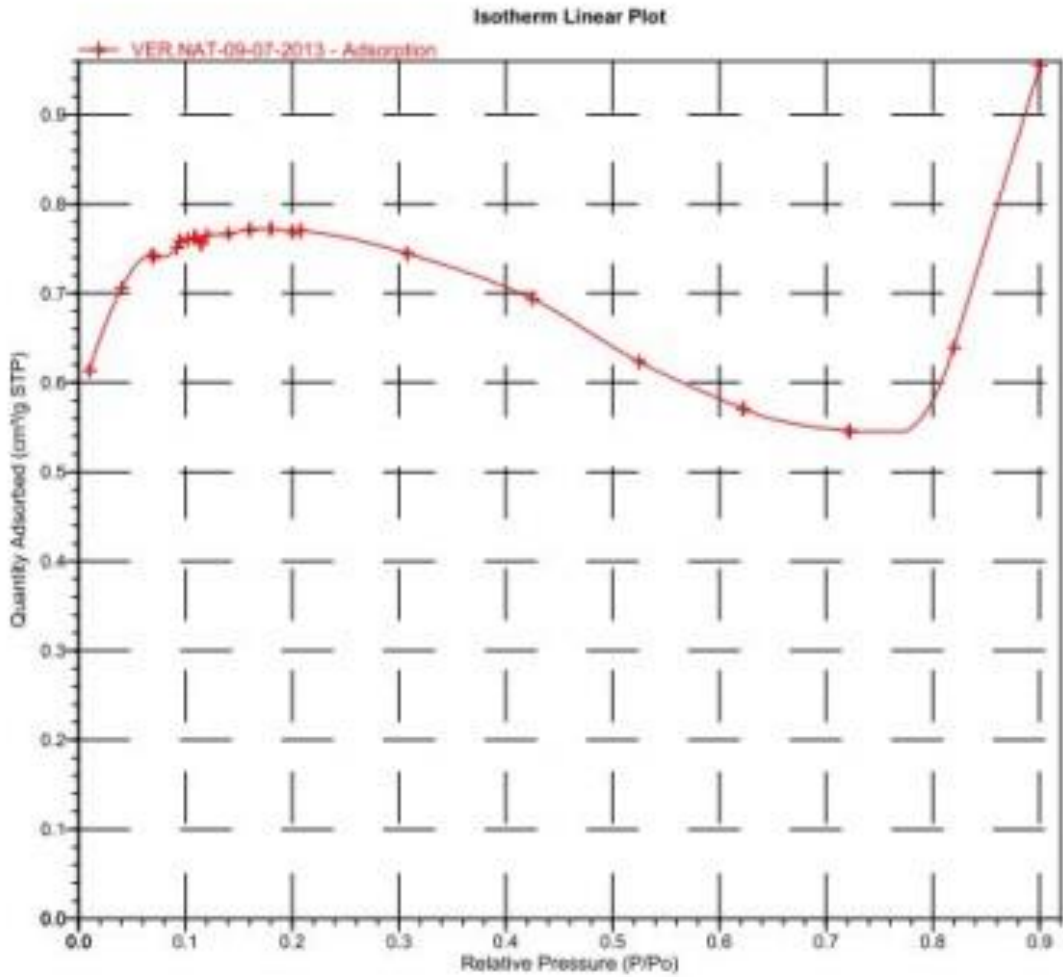
Serial #: 1141

Page 3

Sample: VER.NAT-09-07-2013  
Operator: Monica  
Submitter: LOG  
File: C:\2020\DATA\2013\000-035.SMP

Started: 9/7/2013 11:31:23  
Completed: 9/7/2013 13:43:04  
Report Time: 9/7/2013 13:49:14  
Sample Mass: 0.1913 g  
Cold Free Space: 49.9937 cm<sup>3</sup>  
Low Pressure Dose: None

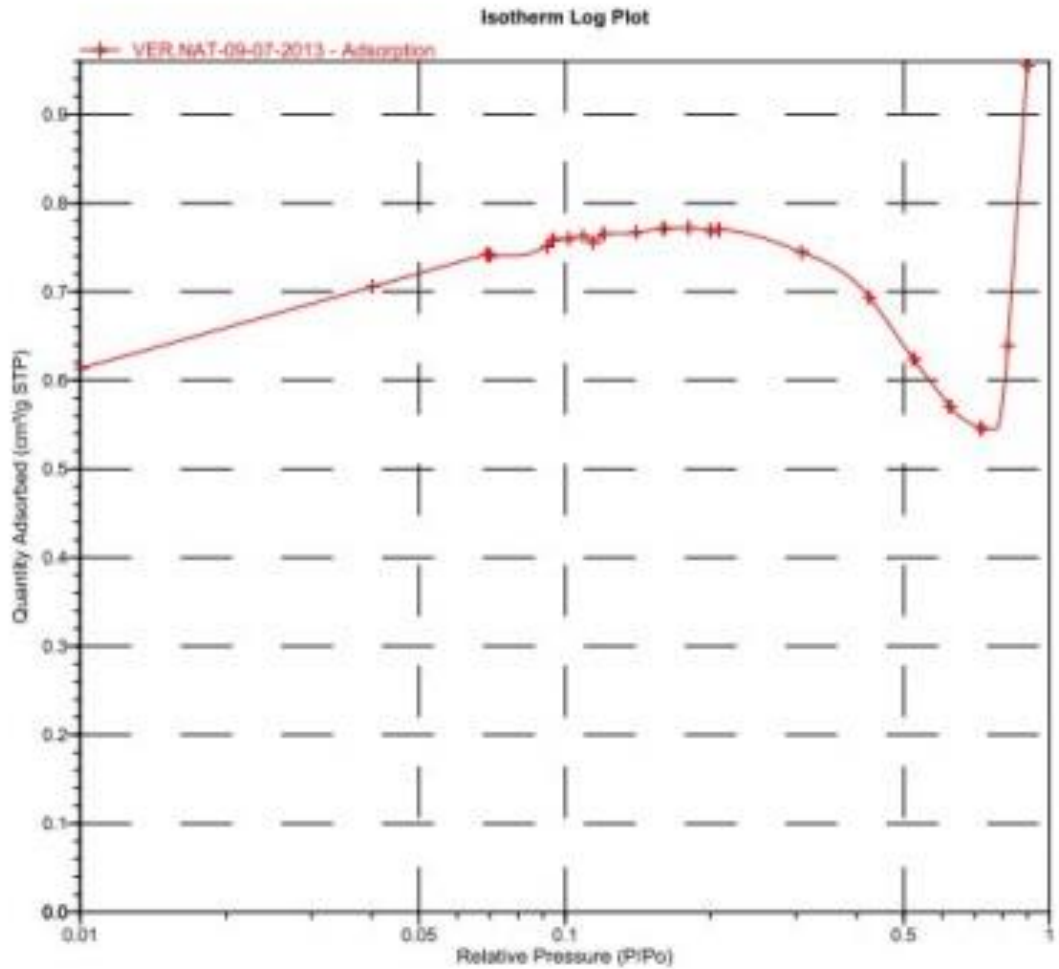
Analysis Adsorptive: N2  
Analysis Bath Temp.: -195.761 °C  
Thermal Correction: No  
Warm Free Space: 16.9647 cm<sup>3</sup> Measured  
Equilibration Interval: 10 s  
Automatic Degas: Yes



ASAP 2020 V3.04 G                      Unit 1                      Serial #: 1141                      Page 4

Sample: VER NAT-09-07-2013  
Operator: Monica  
Submitter: LOG  
File: C:\2020\DATA\2013\000-035.SMP

Started: 9/7/2013 11:31:23	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 9/7/2013 13:43:04	Analysis Bath Temp.: -195.761 °C
Report Time: 9/7/2013 13:49:14	Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.1913 g	Warm Free Space: 16.9647 cm <sup>3</sup> Measured
Cold Free Space: 49.3937 cm <sup>3</sup>	Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None	Automatic Degas: Yes



ASAP 2020 V3.04 G Unit 1 Serial #: 1141 Page 5

Sample: VER.NAT-09-07-2013  
 Operator: Monica  
 Submitter: LOG  
 File: C:\2020\DATA\2013\000-035.SMP

Started: 9/7/2013 11:31:23	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 9/7/2013 13:43:04	Analysis Bath Temp.: -195.761 °C
Report Time: 9/7/2013 13:49:14	Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.1913 g	Warm Free Space: 16.9647 cm <sup>3</sup> Measured
Cold Free Space: 49.3937 cm <sup>3</sup>	Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None	Automatic Degas: Yes

**BET Surface Area Report**

BET Surface Area: 2.7120 ± 0.0553 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 1.615747 ± 0.032494 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: -0.010585 ± 0.003844 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: -151.640852  
 Qm: 0.6230 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9975822  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure (P/P <sub>0</sub> )	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[Q(P <sub>0</sub> /P - 1)]
0.010033477	0.6136	0.016517
0.040113773	0.7057	0.059214
0.068998562	0.7424	0.099823
0.070065639	0.7407	0.101725
0.091954758	0.7513	0.134794
0.094486215	0.7588	0.137515
0.101705252	0.7596	0.149054
0.108886369	0.7631	0.160117
0.114487518	0.7556	0.171103
0.119969150	0.7653	0.178134
0.139990353	0.7666	0.212335
0.160003660	0.7713	0.246973
0.179878120	0.7722	0.284039
0.199808241	0.7690	0.324699

ASAP 2020 V3.04 G

Unit 1

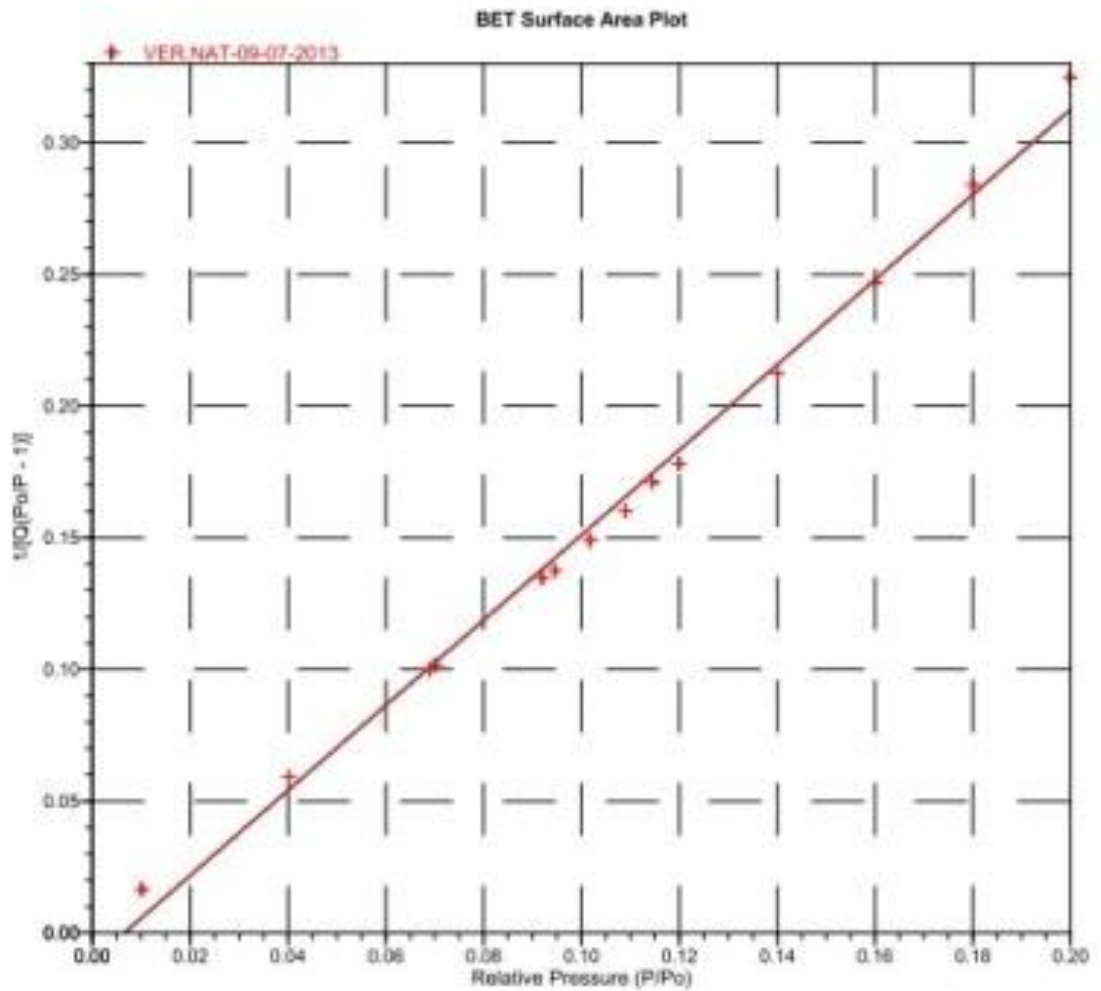
Serial #: 1141

Page 6

Sample: VER.NAT-09-07-2013  
Operator: Monica  
Submitter: LOG  
File: C:\2020\DATA\2013\000-035.SMP

Started: 9/7/2013 11:31:23  
Completed: 9/7/2013 13:43:04  
Report Time: 9/7/2013 13:49:14  
Sample Mass: 0.1913 g  
Cold Free Space: 49.3937 cm<sup>3</sup>  
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2  
Analysis Bath Temp.: -195.761 °C  
Thermal Correction: No  
Warm Free Space: 16.9647 cm<sup>3</sup> Measured  
Equilibration Interval: 10 s  
Automatic Degas: Yes





ASAP 2020 V3.04 G

Unit 1

Serial #: 1141

Page 1

Sample: DACL-09-07-2013  
Operator: Monica  
Submitter: LOG  
File: C:\2020\DATA\2013\000-036.SMP

Started: 9/7/2013 14:01:02	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 9/7/2013 16:09:04	Analysis Bath Temp.: -195.781 C
Report Time: 10/7/2013 8:49:43	Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2485 g	Warm Free Space: 16.6306 cm <sup>3</sup> Measured
Cold Free Space: 48.4157 cm <sup>3</sup>	Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None	Automatic Degas: Yes

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.199906141: 0.4361 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 0.4699 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 0.5607 m<sup>2</sup>/g

ASAP 2020 V3.04 G                      Unit 1                      Serial #: 1141                      Page 2

Sample: DACL-09-07-2013  
 Operator: Monica  
 Submitter: LOG  
 File: C:\2020\DATA\2013\000-036 SMP

Started: 9/7/2013 14:01:02                      Analysis Adsorptive: N2  
 Completed: 9/7/2013 16:09:04                      Analysis Bath Temp.: -195.781 °C  
 Report Time: 10/7/2013 8:49:43                      Thermal Correction: No  
 Sample Mass: 0.2485 g                      Warm Free Space: 16.6306 cm<sup>3</sup> Measured  
 Cold Free Space: 48.4157 cm<sup>3</sup>                      Equilibration Interval: 10 s  
 Low Pressure Dose: None                      Automatic Degas: Yes

**Isotherm Tabular Report**

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
			00:55	761.517578
0.011364408	8.654197	0.0650	01:10	
0.040197255	30.610916	0.1113	01:12	
0.069100631	52.621346	0.1340	01:14	
0.070074587	53.363029	0.1272	01:17	
0.091924889	70.002419	0.1285	01:19	
0.108139357	82.350021	0.1280	01:21	
0.108921154	82.945374	0.1263	01:23	
0.131687994	100.282700	0.1337	01:26	
0.159394310	121.381589	0.1369	01:28	
0.179387942	136.607071	0.1370	01:30	
0.180025390	137.092499	0.1331	01:32	
0.199906141	152.232040	0.1252	01:34	
0.227223973	173.035049	0.1165	01:37	
0.325806659	248.107498	0.0773	01:39	
0.425814782	324.265442	0.0202	01:42	
0.524854882	399.686218	-0.0536	01:44	
0.623167986	474.553375	-0.1248	01:47	
0.721949563	549.777283	-0.1755	01:49	
0.820736550	625.005310	-0.1851	01:52	
0.918706415	699.611084	-0.0334	01:54	

ASAP 2020 V3.04 G

Unit 1

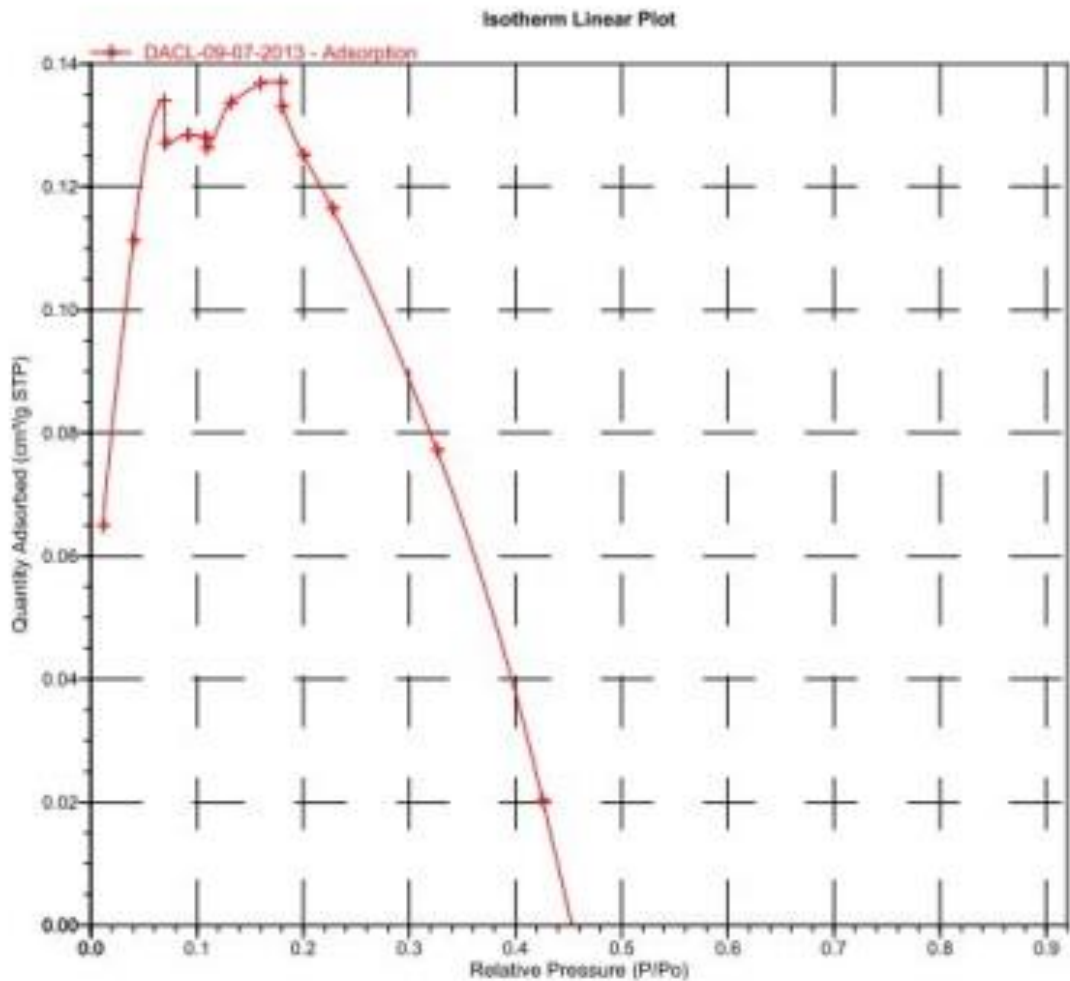
Serial #: 1141

Page 3

Sample: DACL-09-07-2013  
Operator: Monica  
Submitter: LOG  
File: C:\2020\DATA\2013\000-036.SMP

Started: 9/7/2013 14:01:02  
Completed: 9/7/2013 16:09:04  
Report Time: 10/7/2013 8:49:43  
Sample Mass: 0.2485 g  
Cold Free Space: 48.4157 cm<sup>3</sup>  
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2  
Analysis Bath Temp.: -195.781 C  
Thermal Correction: No  
Warm Free Space: 16.6306 cm<sup>3</sup> Measured  
Equilibration Interval: 10 s  
Automatic Degas: Yes



ASAP 2020 V3.04 G

Unit 1

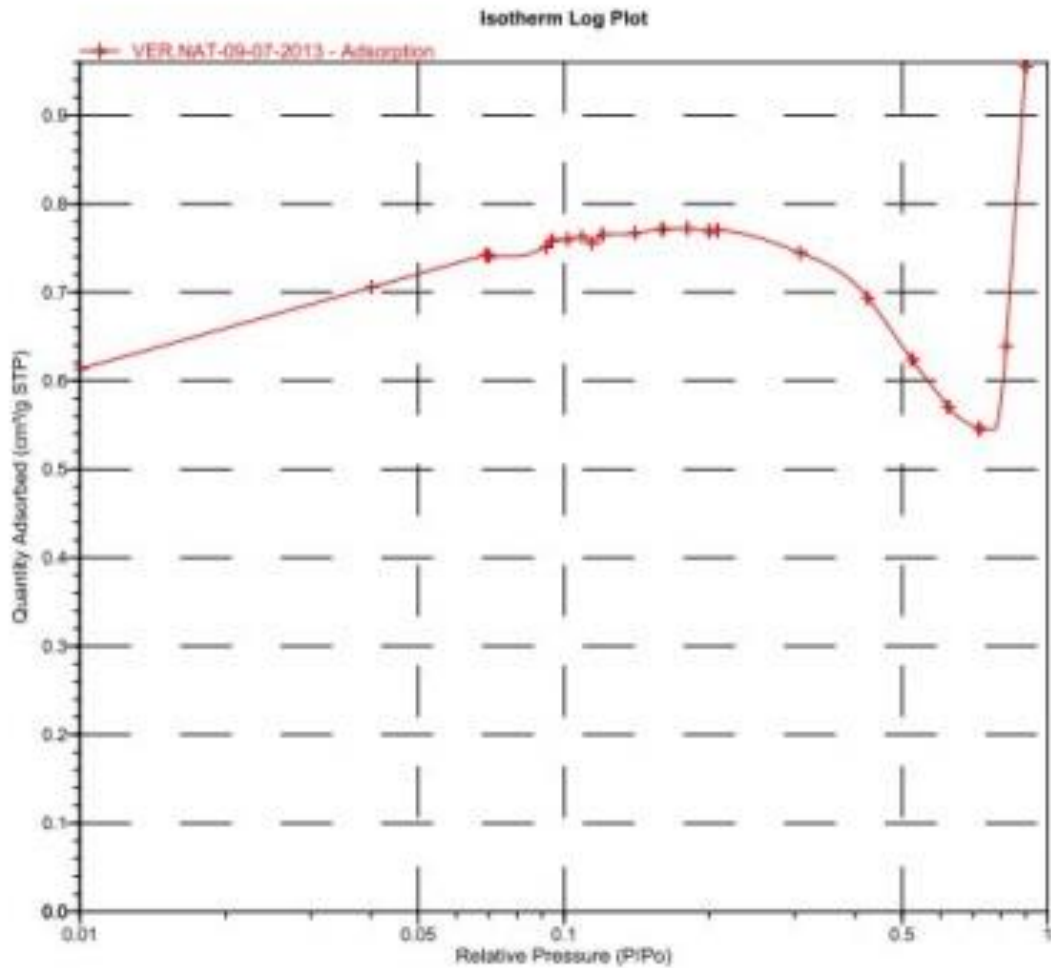
Serial #: 1141

Page 4

Sample: VER.NAT-09-07-2013  
 Operator: Monica  
 Submitter: LOG  
 File: C:\2020\DATA\2013\000-035.SMP

Started: 9/7/2013 11:31:23  
 Completed: 9/7/2013 13:43:04  
 Report Time: 9/7/2013 13:49:14  
 Sample Mass: 0.1913 g  
 Cold Free Space: 49.3937 cm<sup>3</sup>  
 Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2  
 Analysis Bath Temp.: -195.761 °C  
 Thermal Correction: No  
 Warm Free Space: 16.9647 cm<sup>3</sup> Measured  
 Equilibration Interval: 10 s  
 Automatic Degas: Yes



ASAP 2020 V3.04 G Unit 1 Serial #: 1141 Page 5

Sample: DACL-09-07-2013  
 Operator: Monica  
 Submitter: LQG  
 File: C:\2020\DATA\2013\000-036.SMP

Started: 9/7/2013 14:01:02 Analysis Adsorptive: N2  
 Completed: 9/7/2013 16:09:04 Analysis Bath Temp.: -195.781 °C  
 Report Time: 10/7/2013 8:49:43 Thermal Correction: No  
 Sample Mass: 0.2485 g Warm Free Space: 16.6306 cm<sup>3</sup> Measured  
 Cold Free Space: 48.4157 cm<sup>3</sup> Equilibration Interval: 10 s  
 Low Pressure Dose: None Automatic Degas: Yes

**BET Surface Area Report**

BET Surface Area: 0.4699 ± 0.0193 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 9.296820 ± 0.378117 g/cm<sup>3</sup> STP  
 Y-Intercept: -0.032448 ± 0.047671 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: -285.530034  
 Qm: 0.1079 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9918303  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure (P/P <sub>0</sub> )	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[Q(P <sub>0</sub> /P - 1)]
0.011364408	0.0650	0.176793
0.040197255	0.1113	0.376211
0.069100631	0.1340	0.553872
0.070074587	0.1272	0.592443
0.091924889	0.1285	0.788033
0.108139357	0.1280	0.947636
0.108921154	0.1263	0.967809
0.131687964	0.1337	1.133939
0.159394310	0.1369	1.385399
0.179387942	0.1370	1.595471
0.180025390	0.1331	1.649569
0.199906141	0.1252	1.995330

ASAP 2020 V3.04 G

Unit 1

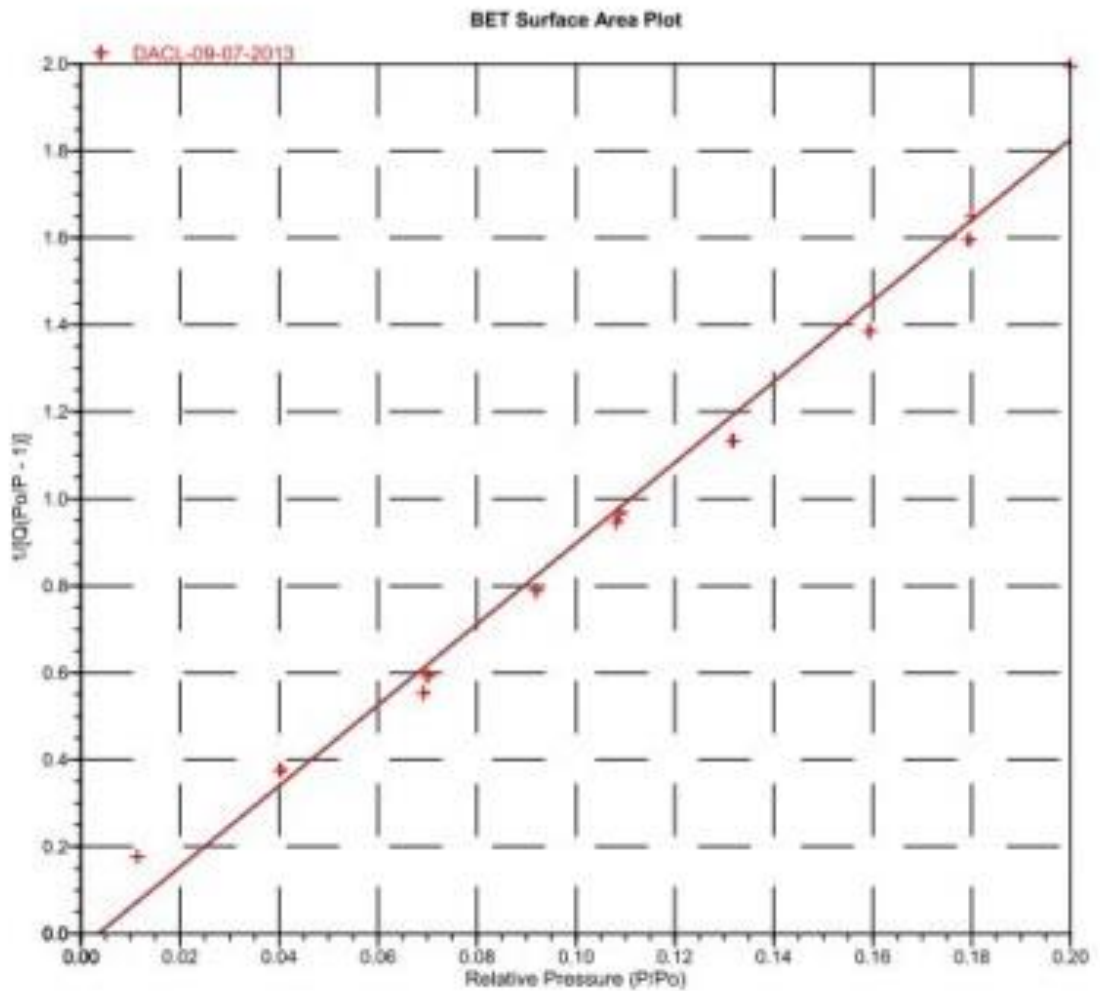
Serial #: 1141

Page 6

Sample: DACL-09-07-2013  
 Operator: Monica  
 Submitter: LOG  
 File: C:\2020\DATA\2013\000-036.SMP

Started: 9/7/2013 14:01:02  
 Completed: 9/7/2013 16:09:04  
 Report Time: 10/7/2013 8:49:43  
 Sample Mass: 0.2485 g  
 Cold Free Space: 48.4157 cm<sup>3</sup>  
 Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2  
 Analysis Bath Temp.: -195.781 °C  
 Thermal Correction: No  
 Warm Free Space: 16.5306 cm<sup>3</sup> Measured  
 Equilibration Interval: 10 s  
 Automatic Degas: Yes



ASAP 2020 V3.04 G

Unit 1

Serial #: 1141

Page 1

Sample: VERCTAB 5-08-07-2013  
Operator: Monica  
Submitter: LOG  
File: C:\2020\DATA\2013\000-034.SMP

Started: 9/7/2013 9:15:01  
Completed: 9/7/2013 11:18:16  
Report Time: 9/7/2013 13:46:42  
Sample Mass: 0.2286 g  
Cold Free Space: 50.1085 cm<sup>3</sup>  
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2  
Analysis Bath Temp.: -195.744 °C  
Thermal Correction: No  
Warm Free Space: 16.9166 cm<sup>3</sup> Measured  
Equilibration Interval: 10 s  
Automatic Degas: Yes

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/P<sub>0</sub> = 0.219251994: 0.2182 m<sup>2</sup>/g

BET Surface Area: 0.2400 m<sup>2</sup>/g

Langmuir Surface Area: 0.2384 m<sup>2</sup>/g

ASAP 2020 V3.04 G Unit 1 Serial #: 1141 Page 2

Sample: VERCTAB 5-08-07-2013  
 Operator: Monica  
 Submitter: LOG  
 File: C:\2020\DATA\2013\000-034.SMP

Started: 9/7/2013 9:15:01 Analysis Adsorptive: N2  
 Completed: 9/7/2013 11:18:16 Analysis Bath Temp.: -195.744 °C  
 Report Time: 9/7/2013 13:46:42 Thermal Correction: No  
 Sample Mass: 0.2286 g Warm Free Space: 16.9166 cm<sup>3</sup> Measured  
 Cold Free Space: 50.1085 cm<sup>3</sup> Equilibration Interval: 10 s  
 Low Pressure Dose: None Automatic Degas: Yes

**Isotherm Tabular Report**

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
			00:52	764.875671
0.011442013	8.751718	0.0835	01:10	
0.040204263	30.751263	0.1182	01:12	
0.068641943	52.502552	0.1297	01:14	
0.070092013	53.611675	0.1211	01:17	
0.091998413	70.367348	0.1122	01:19	
0.108573039	83.044876	0.1028	01:21	
0.125154468	95.727608	0.1002	01:23	
0.159306565	121.849716	0.0966	01:26	
0.179419422	137.233551	0.0879	01:28	
0.199424173	152.534698	0.0785	01:30	
0.219251994	167.700516	0.0642	01:32	
0.326791336	249.954742	-0.0332	01:35	
0.425793385	325.678986	-0.1619	01:38	
0.523913831	400.728943	-0.2786	01:40	
0.623026538	476.537842	-0.3868	01:42	
0.722138129	552.345886	-0.4912	01:45	
0.821105765	628.043823	-0.5548	01:47	
0.918722749	702.768679	-0.4170	01:49	



ASAP 2020 V3.04 G

Unit 1

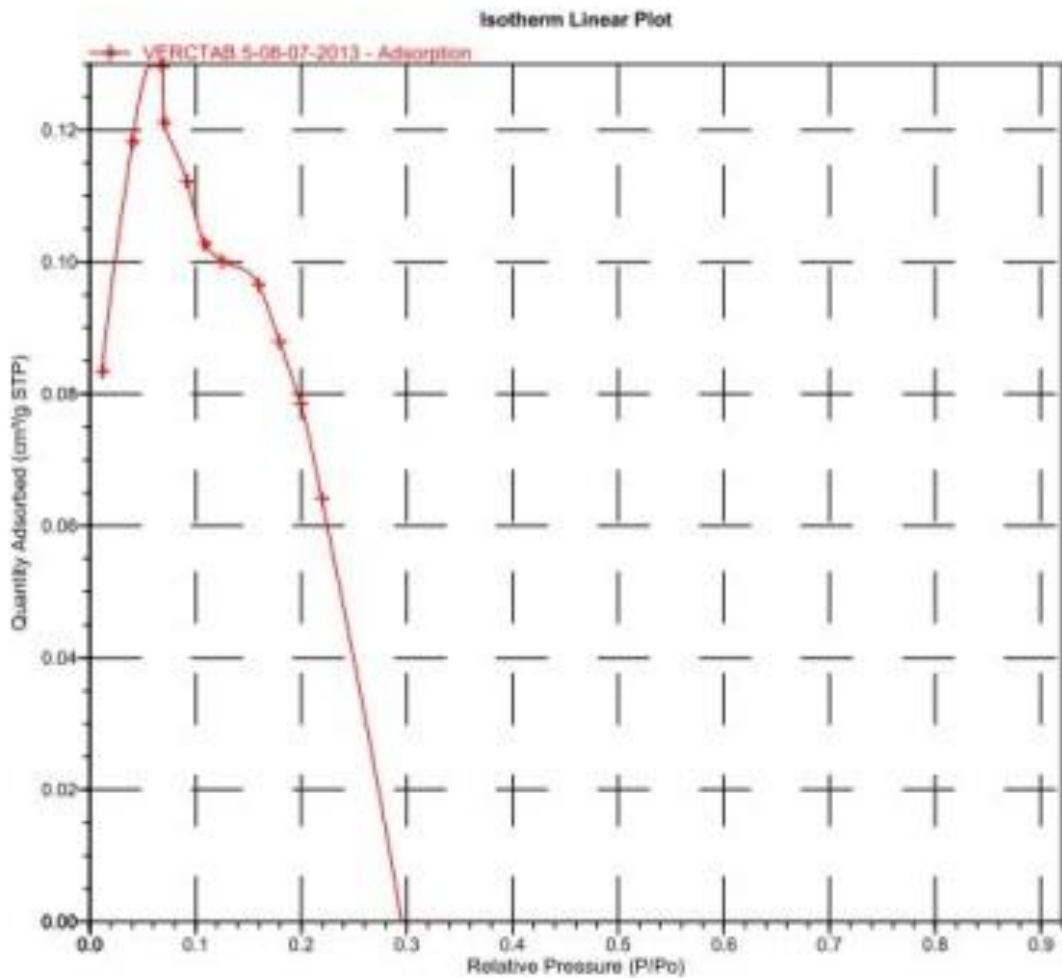
Serial #: 1141

Page 3

Sample: VERCTAB 5-08-07-2013  
 Operator: Monica  
 Submitter: LOG  
 File: C:\2020\DATA\2013\000-034.SMP

Started: 9/7/2013 9:15:01  
 Completed: 9/7/2013 11:18:16  
 Report Time: 9/7/2013 13:46:42  
 Sample Mass: 0.2286 g  
 Cold Free Space: 50.1085 cm<sup>3</sup>  
 Low Pressure Dose: None

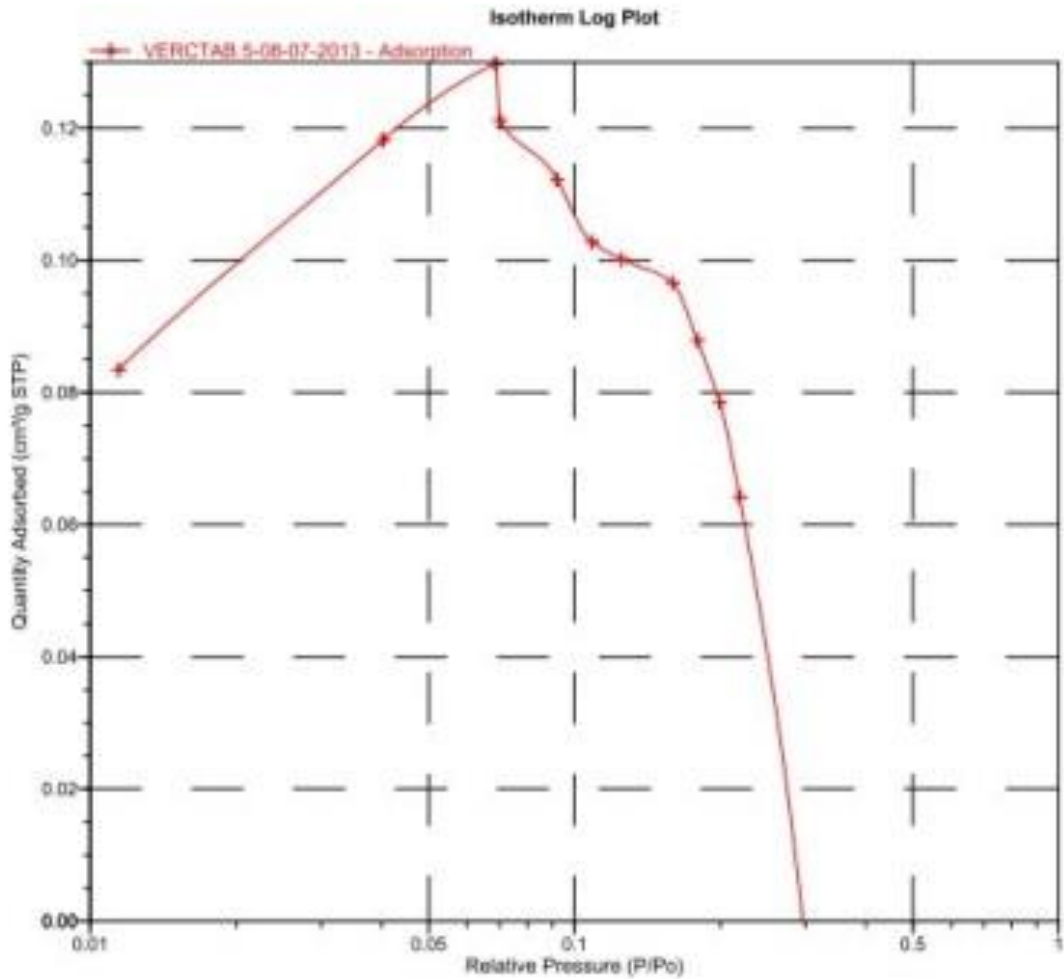
Analysis Adsorptive: N2  
 Analysis Bath Temp.: -195.744 °C  
 Thermal Correction: No  
 Warm Free Space: 16.9166 cm<sup>3</sup> Measured  
 Equilibration Interval: 10 s  
 Automatic Degas: Yes



ASAP 2020 V3.04 G                      Unit 1                      Serial #: 1141                      Page 4

Sample: VERCTAB.5-08-07-2013  
Operator: Monica  
Submitter: LOG  
File: C:\2020\DATA\2013\000-034.SMP

Started: 9/7/2013 9:15:01	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 9/7/2013 11:18:16	Analysis Bath Temp.: -195.744 °C
Report Time: 9/7/2013 13:46:42	Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2286 g	Warm Free Space: 16.9166 cm <sup>3</sup> Measured
Cold Free Space: 50.1085 cm <sup>3</sup>	Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None	Automatic Degas: Yes



ASAP 2020 V3.04 G

Unit 1

Serial #: 1141

Page 5

Sample: VERCTAB.5-08-07-2013  
 Operator: Monica  
 Submitter: LOG  
 File: C:\2020\DATA\2013\000-034.SMP

Started: 9/7/2013 9:15:01  
 Completed: 9/7/2013 11:18:16  
 Report Time: 9/7/2013 13:46:42  
 Sample Mass: 0.2286 g  
 Cold Free Space: 50.1085 cm<sup>3</sup>  
 Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2  
 Analysis Bath Temp.: -195.744 °C  
 Thermal Correction: No  
 Warm Free Space: 16.9166 cm<sup>3</sup> Measured  
 Equilibration Interval: 10 s  
 Automatic Degas: Yes

**BET Surface Area Report**

BET Surface Area: 0.2400 ± 0.0251 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 18.748427 ± 1.963042 g/cm<sup>3</sup>  
 STP  
 Y-Intercept: -0.607510 ± 0.258496 g/cm<sup>3</sup> STP  
 C: -29.861078  
 Qm: 0.0551 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9544765  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure (P/P <sub>0</sub> )	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[Q(P <sub>0</sub> /P - 1)]
0.011442013	0.0835	0.138658
0.040204263	0.1182	0.354321
0.068841943	0.1297	0.588098
0.070092013	0.1211	0.622236
0.091998413	0.1122	0.902815
0.108573039	0.1028	1.185176
0.125154468	0.1002	1.428307
0.159306585	0.0966	1.961348
0.179419422	0.0879	2.486746
0.199424173	0.0785	3.172304
0.219251994	0.0642	4.373654

ASAP 2020 V3.04 G

Unit 1

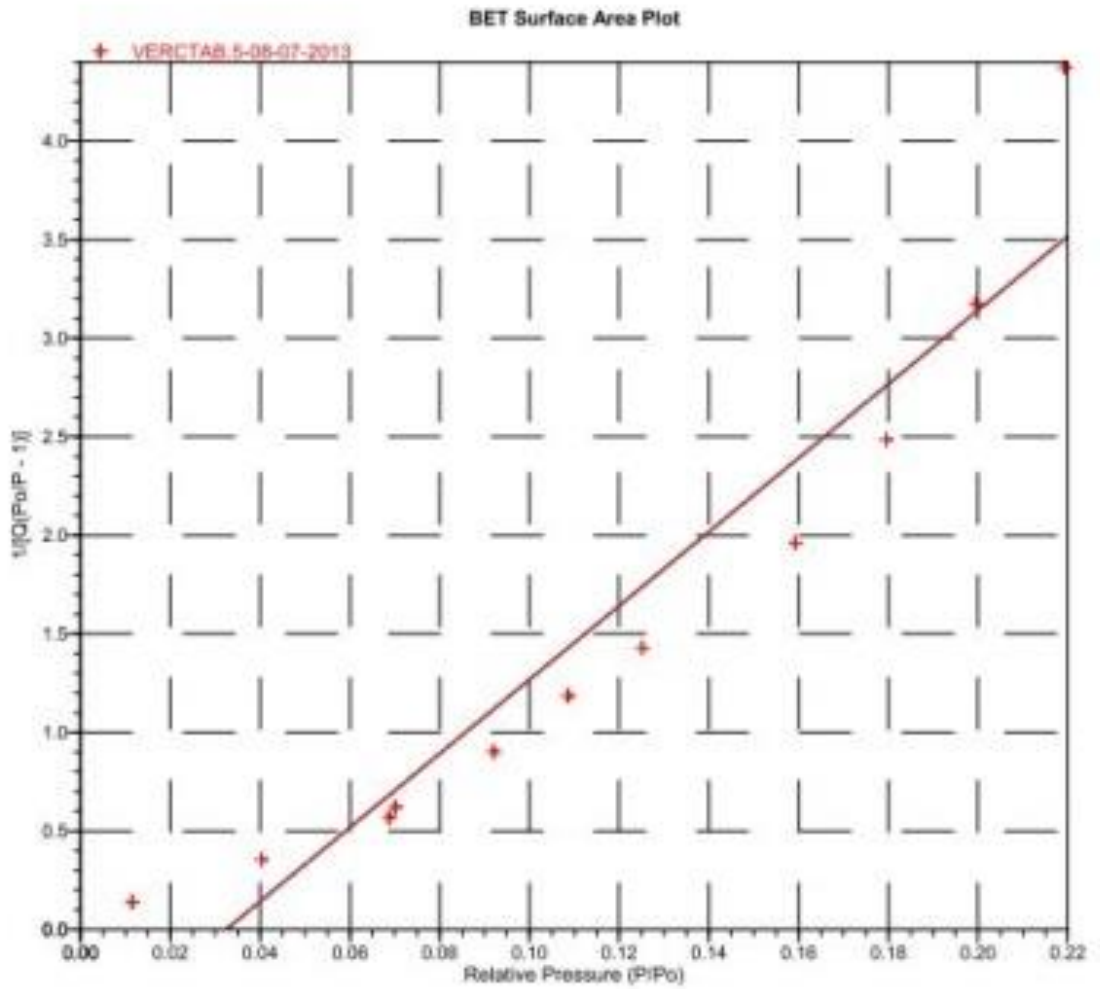
Serial #: 1141

Page 6

Sample: VERCTAB.5-08-07-2013  
Operator: Monica  
Submitter: LOG  
File: C:\2020\DATA\2013\000-034.SMP

Started: 9/7/2013 9:15:01  
Completed: 9/7/2013 11:18:16  
Report Time: 9/7/2013 13:46:42  
Sample Mass: 0.2286 g  
Cold Free Space: 50.1085 cm<sup>3</sup>  
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2  
Analysis Bath Temp.: -195.744 °C  
Thermal Correction: No  
Warm Free Space: 16.9166 cm<sup>3</sup> Measured  
Equilibration Interval: 10 s  
Automatic Degas: Yes



## ANEXO II

Relatórios obtidos pelo programa Validate 1.0.

### Relatório de Validação

Kaline doutorado  
Kaline e Katherine  
UFRN

---

**Analitos de Interesse:** p+m-xileno e o-xileno

---

**1. Precisão**

Valores para o Cálculo da Precisão (mg/g)		
Primeiro Valor	Segundo Valor	Terceiro Valor
14,9577	14,9786	14,9702

<b>Resultado da Precisão</b>	<b>7,031456E-02 %</b>
------------------------------	-----------------------

**2. Exatidão**

Valores para o Cálculo da Exatidão (mg/g)					
	Primeiro Valor	Segundo Valor	Terceiro Valor	Quarto Valor	Quinto Valor
Concentração Verdadeira	14,547	14,4976	14,7263	14,3833	14,6222
Concentração Obtida	14,4678	14,5175	14,4875	14,3833	14,6223

<b>Resultado da Exatidão</b>	<b>99,53505 %</b>
------------------------------	-------------------

---

**Validate 1.0** Página 1/2  
Data: 13/07/2011

Programa Elaborado por:  
*Fernando M. Lanças*  
*Vitor Hugo Polisel Paces*

## Relatório de Validação

Analitos de Interesse: Analitos Não Determinados.

### 1. Precisão

#### Valores para o Cálculo da Precisão (mg/g)

Primeiro Valor	Segundo Valor	Terceiro Valor
15,5375	15,6281	15,4889

**Resultado da Precisão**

**0,4544127 %**

### 2. Exatidão

#### Valores para o Cálculo da Exatidão (mg/g)

	Primeiro Valor	Segundo Valor	Terceiro Valor	Quarto Valor	Quinto Valor
Concentração Verdadeira	14,7871	15,4734	15,3034	14,1044	15,1602
Concentração Obtida	14,6873	15,2544	14,9253	13,7657	14,8614

**Resultado da Exatidão**

**98,21667 %**

**Validate 1.0**

Página 1/2  
Data: 13/07/2011

Programa Elaborado por:  
Fernando M. Lanças  
Vitor Hugo Polisel Paces