

Tese de Doutorado

Obtenção de organovermiculitas utilizando tensoativos e microemulsões e suas aplicações na separação de isômeros do xileno

Kaline Arruda de Oliveira Santos

Natal, 27 de fevereiro de 2014

Kaline Arruda de Oliveira Santos

**Obtenção de organovermiculitas utilizando
tensoativos e microemulsões e suas aplicações
na separação de isômeros do xileno**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química, sob orientação da Prof^a. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas, coorientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Natal/RN
Fevereiro/2014

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Santos, Kaline Arruda de Oliveira.

Obtenção de organovermiculitas utilizando tensoativos e microemulsões e suas aplicações na separação de isômeros do xileno / Kaline Arruda de Oliveira Santos. – Natal, RN, 2014.

150 f.; il.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tereza Neuma de Castro Dantas.

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

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Cromatografia – Tese 2. Vermiculita – Tese. 3. Microemulsão – Tese. 4. Tensoativo – Tese. 5. Isômeros dos xileno – Tese. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 543.544.19

Kaline Arruda de Oliveira Santos

OBTENÇÃO DE ORGANOVERMICULITAS UTILIZANDO TENSOATIVOS E
MICROEMULSÕES E SUAS APLICAÇÕES NA SEPARAÇÃO DE ISÔMEROS DO
XILENO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutora em Química.

Aprovada em: 27 de fevereiro de 2014.

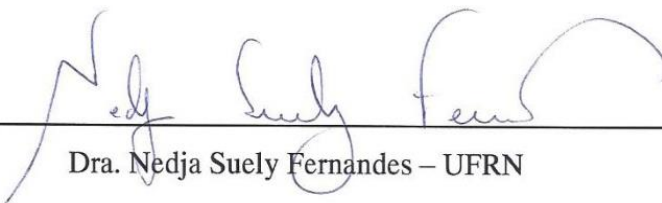
Comissão Examinadora:



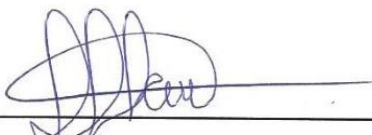
Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas – UFRN (orientadora)



Dra. Sibele Berenice Castellã Pergher – UFRN



Dra. Nedja Suely Fernandes – UFRN



Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto – UFCG



Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite – UFERSA

DEDICATÓRIA

*“Ao Único que é Digno de receber a honra, a glória, a força e o poder.
Ao Deus eterno imortal, invisível, mas real ...”*

Não poderia dedicar este trabalho a outro!

Ele foi fiel.

Ele foi companheiro.

Ele providenciou o impossível.

Ele foi misericordioso.

Ele me deu muito mais do que mereci.

Ele foi neste trabalho o meu diferencial de sucesso.

Hoje, em minha vida, tenho a certeza que Ele continuará sendo o que representou para mim neste trabalho e muito mais do que minhas limitações me impedem de imaginar.

Por que Ele foi, é e será o meu Deus.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela fidelidade e misericórdia tão presentes em minha vida.

A Prof^ª. Dr^ª Tereza Neuma Castro Dantas por mais uma orientação. Em todo tempo foi paciente, amiga e, sem dúvidas, fez uma excelente leitura de quem eu sou e do meu ritmo de trabalho. Uma pessoa que deixou ser usada por Deus e deu o seu melhor. Que muitas vezes esqueceu que era minha professora e me colocou no “colo”, por que o problema que eu enfrentava estava sendo pesado para mim. Agradeço sempre! E por mais que eu não esteja presente, prefiro partir do que vê-la ir embora.

Ao Prof. Dr Afonso Avelino Dantas Neto pela contribuição e suporte administrativo e por se fazer presente em grande parte da minha jornada nesta instituição e em minha vida. Aos professores Dr. Marciano Henrique, Dr. Ricardo Leite, Dr. Alcides Wanderley, Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergner; Dra. Nedja Sueli Fernandes; Dra. Rosélia e Dra Tatiana pela importante contribuição neste trabalho.

Às minhas queridas amigas Cláudia, Kahildete, Keila e Mônica pelo apoio e dedicação. Por tornar os dias de trabalhos momentos tão prazerosos. Vocês representam várias etapas da minha permanência nesta universidade. Claudinha, desde a graduação que estamos nesse caminho! Keila, no final da graduação e início do mestrado somou alegria e beleza aos nossos dias. Mônica e Kahildete, já no doutorado e com um propósito em comum, Deus me abençoou com uma linda e nova amizade.

Aos amigos que fazem parte do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos: Ana Paula, Cátia Guaraciara, Katherine, Geneise, Zylidiani, Flávia, Rayana, Tamiris, Jéssica, Priscila, Ygor, Paulo Vitor e Verônica Lopes.

Ao meu lindo, querido e abençoado marido a quem tanto amo, Abiatá Santos. Agradeço a Deus todos os dias por Ele ter separado você e ter me escolhido para ser sua esposa.

Ao meu filho, Pedro Arruda de Oliveira Santos por ter sido tão compreensivo quando eu precisei me ausentar do meu papel de mãe, permanecendo firme e surpreendendo a todos com seus dons e talentos. Mamãe ama profundamente você!

Aos meus pais, Carlos Antônio de Oliveira e Lúcia Maria Arruda de Oliveira por TUDO. Como vocês são especiais! Um pai presente e uma mãe com todas as qualidades possíveis. Eu fui agraciada em tê-los como pais.

Às minhas irmãs, as *Arrudas*, muito obrigada! Vocês são jóias raras, irmãs dedicadas e atenciosas. Kelly e Karla não tenho como medir o quanto vocês foram e são importantes para mim neste momento. Junto com a nossa mãe, foram as “mães reservas” para o meu filho e deram a ele o que vocês tinham de melhor – seu amor.

À minha sogra, Maria José Pereira dos Santos, por cuidar de mim, do meu filho e entender o meu momento. Deus te dê vida longa!

A todos o meu muito obrigada e que Deus os abençoe! Amém!

SANTOS, Kaline Arruda de Oliveira Santos – Obtenção de organovermiculitas utilizando tensoativos e microemulsões e suas aplicações na separação de isômeros do xileno

Orientadora: Prof^ª. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientação: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

RESUMO

Os tensoativos são compostos orgânicos versáteis, por possuírem em uma única molécula, dupla afinidade química, ou seja uma parte da molécula é formada por uma cadeia hidrocarbônica (linear, ramificada ou mista) hidrofóbica, e a outra parte contém grupos polares e hidrofílicos e podem ser aplicados na organofilização de argilas. A microemulsão é uma mistura microheterogênea constituída de tensoativo, óleo (solvente apolar) e uma fase aquosa, às vezes na presença de um cotensoativo, álcool de cadeia curta, que apresenta estabilidade termodinâmica, transparente e com alto poder de solubilização. A vermiculita é um argilomineral com elevada capacidade de troca de cátion e estrutura cristalina expansível. Neste trabalho foram produzidas organovermiculitas com os tensoativos iônicos cloreto de dodecilamônio (DDAC) e brometo de cetiltrimetilamônio (C₁₆TAB), a partir de soluções de tensoativos, como também a partir de microemulsão com o tensoativo DDAC, visando utilizá-las para promover a separação de misturas binárias de isômeros do xileno (orto- e meta-xileno). Foram utilizadas diferentes técnicas analíticas para a caracterização da microemulsão utilizada e dos novos materiais produzidos. A microemulsão utilizada é rica em água e possui diâmetro médio de partículas de 0,92 nm. A vermiculita utilizada possui uma capacidade de troca catiônica de 172 meq/100g e na sua composição o cátion majoritário o magnésio (24,25%). Através de DRX foi comprovado o aumento no espaço basal de 1,48 nm para 4,01 nm (CTAB 4) e 3,03 nm (DDAC M1A). Os ensaios de separação, foram realizados em colunas de vidro e utilizadas três misturas binárias de xileno (*orto-xileno e meta-xileno*). Os resultados comprovaram um aumento da afinidade química da organovermiculita com a mistura de hidrocarbonetos e a sua preferência pelo *orto-xileno*. Com o objetivo de otimizar os ensaios de separação foi realizado dois planejamentos fatoriais 2² com triplicata no ponto central. Os resultados comprovaram que para a separação dos isômeros a concentração da mistura inicial dos isômeros e a massa de organovermiculita utilizada são parâmetros significativos para uma boa separação. Nos ensaios realizados utilizando uma mistura binária de orto-xileno e meta-xileno (2:1), após sua percolação através da organovermiculita (DDAC M1), houve uma preferência do material pelo isômero orto com a sua retenção em maior quantidade que o meta, ao final do tratamento obteve-se uma concentração final em meta-xileno de 47,52%.

Palavras-chave: vermiculita, microemulsão, tensoativo, cromatografia gasosa, isômeros do xileno.

ABSTRACT

Surfactants are versatile organic compounds that have, in a single molecule, double chemical affinity. The surfactant molecule is composed by a hydrophobic tail group, a hydrocarbon chain (linear, branched, or mixed), and by a hydrophilic head group, which contains polar groups that makes it able to be applied in the organophilization process of natural clays. Microemulsions are microheterogeneous blends composed by: a surfactant, an oily phase (non-polar solvent), an aqueous phase, and, sometimes, a co-surfactant (short-chain alcohol). They are systems with thermodynamic stability, transparent, and have high solubility power. Vermiculite is a clay mineral with an expandable crystalline structure that has high cation exchange capacity. In this work vermiculite was used to obtain organoclays. The ionic surfactants dodecyl ammonium chloride (DDAC) and cetyltrimethylammonium bromide (C₁₆TAB) were used in the organophilization process. They were used as surfactant aqueous solutions and, for DDAC, as a microemulsion system. The organoclays were used to promote the separation of binary mixtures of xylene isomers (ortho- and meta-xylene). Different analytical techniques were used to characterize microemulsion systems and also the nanoclays. It was produced a water-rich microemulsion system with 0.92 nm droplet average diameter. The vermiculite used in this work has a cationic exchange capacity of 172 meq/100g and magnesium as main cation (24.25%). The basal spacing of natural vermiculite and organo-vermiculites were obtained by X-ray Diffraction technique. The basal spacing was 1.48nm for natural vermiculite, 4.01nm for CTAB-vermiculite (CTAB 4), and 3.03nm for DDAC-vermiculite (DDAC M1A), that proves the intercalation process. Separation tests were carried out in glass columns using three binary mixtures of xylene (ortho-xylene and meta-xylene). The results showed that the organovermiculite presented an enhanced chemical affinity by the mixture of hydrocarbons, when compared with the natural vermiculite, and also its preference by ortho-xylene. A factorial experimental design 2² with triplicate at the central point was used to optimize the xylene separation process. The experimental design revealed that the initial concentration of isomers in the mixture and the mass of organovermiculite were the significant factors for an improved separation of isomers. In the experiments carried out using a binary mixture of ortho-xylene and meta-xylene (2:1), after its percolating through the organovermiculite bed (DDAC M1), it was observed the preference of the organoclay by the ortho-xylene isomer, which was retained in greater quantity than the meta-xylene one. At the end of the treatment, it was obtained a final concentration in meta-xylene of 47.52%.

Keywords: vermiculite, microemulsion, surfactant, gas chromatography, xylene isomers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de uma molécula de tensoativo.....	20
Figura 2. Representação dos tensoativos segundo a estrutura química: (a) monocatenário; (b) bicatenário; (c) tricatenário; (d) geminado; (e) bolaformes com cadeias simples e duplas. ..	21
Figura 3. Estruturas formadas pela associação de moléculas anfifílicas: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas, (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica.	22
Figura 4. Auto organização de moléculas anfifílica: (a) monômeros; (b) início do encadeamento na superfície; (c) encadeamento completo na superfície.	22
Figura 5. Micelas (a) direta e (b) inversa.	24
Figura 6. Diagrama de fases para uma solução de tensoativos iônicos	25
Figura 7. Diagrama de fases de um tensoativo não-iônico em água.....	26
Figura 8. Influência da formação de micelas nas propriedades físicas de soluções de tensoativos iônicos.	26
Figura 9. Diagramas ternário (a) e quaternário (b) representando sistemas microemulsionados.	27
Figura 10. Diagrama quaternário e sua representação pseudoternária para uma razão C/T constante.....	28
Figura 11. Representação da classificação de Winsor em diagramas pseudoternários.	29
Figura 12. Tetraedros de SiO ₄ que formam as camadas dos argilominerais.	30
Figura 13. Estrutura cristalina 1:1.....	31
Figura 14. Estrutura cristalina 2:1.....	32
Figura 15. Estruturas das organoargilas.	33
Figura 16. Raios X difratados pelas camadas dos átomos do cristal.	35
Figura 17. Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).	37
Figura 18. Esquema do processo de obtenção do p-xileno - Processo PAREX (UOP).....	38
Figura 19. Esquema do processo ISOMAR (UOP).	39
Figura 20. Espaço basal de HDP-montmorillonita com diferentes concentrações de HDPCl.	45

Figura 21. Difrátogramas de vermiculita intercalada com tensoativos catiônicos.	46
Figura 22. Aparato experimental para realização de ensaios em coluna.	66
Figura 23. Espectro de absorção na região do infravermelho: OCS.....	72
Figura 24. Espectro de absorção na região do infravermelho: DDAC.	73
Figura 25. Imagem da vermiculita natural.	74
Figura 26. Imagem da vermiculita sódica após secagem e maceração.....	74
Figura 27. Distribuição granulométrica da vermiculita sódica.	75
Figura 28. Gráficos de tensão superficial versus a concentração da solução de troca catiônica antes e depois do contato com a vermiculita: (a) Tween 20; (b) UNT L80.	76
Figura 29. Gráficos de tensão superficial versus a concentração da solução de troca catiônica antes e depois do contato com a vermiculita: OCS.	78
Figura 30. Gráficos de tensão superficial versus a concentração da solução de troca catiônica antes e depois do contato com a vermiculita: (a) DDAC; (b) C ₁₆ TAB.....	79
Figura 31. Diagrama de fase do sistema DDAC/n-butanol/Hexano/Água.	82
Figura 32. Distribuição do tamanho de partícula: (■) M ₁ (■) M ₂ e (■) M ₃	83
Figura 33. Curva padrão de calibração para a quantificação de Na ⁺ em solução.....	86
Figura 34. Composição química da vermiculita determinada por FRX.	87
Figura 35. Micrografias de vermiculita: a) vermiculita natural (50x); b) vermiculita sódica (50x).	88
Figura 36. Micrografias de vermiculita modificada com DDAC 4: (a) 50X; (b) 1000X; (c) 2000X e (d) 4000X.	88
Figura 37. Micrografias de vermiculita modificada com C ₁₆ TAB 4: (a) 50X; (b) 1000X; (c) 2000X e (d) 4000.	89
Figura 38. Curva (a) TG e (b) DTG da vermiculita sódica.	90
Figura 39. Difrátograma da vermiculita sódica (VS).....	92
Figura 40. Modificação do espaço basal (d) em relação a concentração de troca dos tensoativos em solução.	94
Figura 41. Localização da micela direta entre as lamelas da vermiculita.	95
Figura 42. Influência do tempo de contato na síntese da organovermiculita de DDAC:	97

Figura 43. Modelos cinéticos na síntese de organovermiculita de DDAC.	98
Figura 44. Cromatograma característico de misturas de (a) hexano, (b) m-xileno, (c) o-xileno e (d) decano.	101
Figura 45. Curvas de calibração: (a) m-xileno e (b) o-xileno.	102
Figura 46. Gráficos da concentração em relação ao volume: (a) m-xileno e (b) o-xileno...	104
Figura 47. Superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) do plano descrito pela Equação 7.	106
Figura 48. Distribuição normal dos resíduos para DDAC 4.	110
Figura 49. Superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) do plano descrito pela Equação 13.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Escala de BHL para tensoativos não iônicos.	24
Tabela 2. Características dos isômeros do xileno.	40
Tabela 3. Resumo de informações sobre a produção de organoargilas: tipo de argilas; os agentes modificadores e as aplicações.	51
Tabela 4. Reagentes.	56
Tabela 5. Conjunto de peneiras tipo “Tyler” utilizadas e seu equivalente em milímetros. ...	60
Tabela 6. Tensoativos utilizados: fórmula, valores da concentração micelar crítica e do balanço hidrofílico lipofílico (BHL).	61
Tabela 7. Modelos cinéticos para a descrição da organofilização por DDAC.	66
Tabela 8. Níveis de um planejamento 2^2 com ponto central.	69
Tabela 9. Matriz do planejamento 2^2 com o ponto central dispostos na ordem padrão, com coeficientes de contraste e fatores codificados.	69
Tabela 10. Composição do óleo de côco.	71
Tabela 11. Composição das microemulsões.	82
Tabela 12. Características dos sistemas microemulsionados M_1 , M_2 e M_3	84
Tabela 13. Organovermiculitas: descrição e simbologia.	85
Tabela 14. Valores de CTC obtidos através da determinação da absorvância das soluções de troca catiônica.	86
Tabela 15. Perdas de massa das organovermiculitas.	91
Tabela 16. Espaço basal das organovermiculitas.	93
Tabela 17. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para a cinética de adsorção do DDAC em vermiculita.	99
Tabela 18. Tempos de retenção do metanol, do decano e dos isômeros do xileno.	100
Tabela 19. Áreas do pico e massa referentes à análise cromatográfica do m-xileno e decano.	101
Tabela 20. Área do pico e massa referentes à análise cromatográfica do o-xileno e decano.	102

Tabela 21. Resultados de planejamento 2^2 com triplicata no ponto central para a organovermiculita (DDAC 4).	105
Tabela 22. Valores dos efeitos, desvio padrão e intervalos de confiança.	107
Tabela 23. Desvios dos resultados em relação à média global.	108
Tabela 24. Somas quadráticas e coeficiente de determinação para o modelo (DDAC 4). ..	109
Tabela 25. Análise de variância e teste F para os resultados da DDAC 4.	110
Tabela 26. Resultados de planejamento 2^2 com triplicata no ponto central para a organovermiculita DDAC M1B.	111
Tabela 27. Valores dos efeitos, desvio padrão e intervalos de confiança.	113

LISTA DE SIGLAS E NOMENCLATURAS

A/O	- Água em óleo
BA	- Cloreto de n-butilamônio
BECl	- Cloreto de benzetônio
BHL	- Balanço hidrofílico lipofílico
BPyDDBr ₂	- Dibrometo de 1,12 – dodecano-bispiridínio
c.m.c	- Concentração micelar crítica
C ₁₆ TAB	- Brometo de cetiltrimetilamônio (HDTMAB e HDTABr)
CTC	- Capacidade de troca catiônica
DDAC	- Cloreto de dodecilamônio
DDOAB	- Brometo de dimetildioctadecilamônio
DODA	- Brometo de dioctadecildimetilamônio
DRX	- Difração de raios X
DTA	- Análise térmica diferencial
HDP	- Hexadecilpiridina
HDPCl	- Cloreto de hexadecilpiridina
HDPyCl	- 1-hexadecil-piridina
HDTABr	- Brometo de hexadecilpiridina
HDTMACl	- Cloreto de hexadeciltrimetilamônio
ISOMAR	- Processo de isomerização de xileno da UOP.
k_c	- Diâmetro cinético
MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
MOF	- Metal organic frameworks
O/A	- Óleo em água
PAREX	- Processo de adsorção para recuperação de p-xileno da UOP.
PET	- Politereftalato de etileno
T _e	- Temperatura de ebulição
T _f	- Temperatura de fusão
TG	- Termogravimetria
T _k	- Temperatura de Krafft
UOP	- <i>Universal Oil Products</i>

Sumário

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SIGLAS E NOMENCLATURAS	xii
Capítulo 1	16
1. INTRODUÇÃO.....	17
Capítulo 2	19
2. ASPECTOS TEÓRICOS	20
2.1. Tensoativos.....	20
2.1.1. <i>Definição</i>	20
2.1.2. <i>Classificação</i>	20
2.1.3. <i>Estrutura dos tensoativos</i>	21
2.1.4. <i>Atividade superficial em solução aquosa</i>	22
2.1.5. <i>Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)</i>	23
2.1.6. <i>Micelização: pontos de Krafft e de turbidez e a concentração micelar crítica (c.m.c)</i> 24	
2.2. Microemulsões.....	27
2.2.1. <i>Classificação de Winsor</i>	28
2.3. Argilas	29
2.3.1. <i>Definição</i>	29
2.3.2. <i>Estrutura e classificação das argilas</i>	30
2.3.3. <i>Estrutura das organoargilas</i>	32
2.3.4. <i>Aplicação das argilas e organoargilas</i>	33
2.3.5. <i>Principais técnicas para caracterização das argilas e organoargilas</i>	34
2.3.5.1. <i>Difração de raios X</i>	34
2.3.5.2. <i>Fluorescência de raios X (FRX)</i>	36
2.3.5.3. <i>Capacidade de troca catiônica (CTC)</i>	36
2.3.5.4. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	36
2.4. Os isômeros do xileno.....	37
Capítulo 3	41
3. ESTADO DA ARTE.....	42
3.1. Métodos de separação dos isômeros do xileno por adsorção.....	42
3.2. A utilização de tensoativos no preparo de argilas organofílicas	44
Capítulo 4	55
4. METODOLOGIA	56
4.1. Reagentes	56
4.2. Equipamentos	57

4.3.	Síntese de tensoativo	57
4.3.1.	<i>Óleo de côco saponificado (OCS)</i>	57
4.3.2.	<i>Cloreto de dodecilamonio (DDAC)</i>	58
4.4.	Obtenção e preparo da vermiculita	58
4.4.1.	<i>Purificação da vermiculita</i>	58
4.4.2.	<i>Obtenção da vermiculita sódica</i>	59
4.4.3.	<i>Separação granulométrica da vermiculita - Peneiração</i>	59
4.4.4.	<i>Obtenção da vermiculita modificada por tensoativo em solução</i>	60
4.4.5.	<i>Utilização de medidas de tensão superficial na obtenção da vermiculita organofílica através de solução de tensoativo.</i>	62
4.4.6.	<i>Obtenção da vermiculita modificada por microemulsão</i>	62
4.4.6.1.	<i>Obtenção do diagrama de fase do sistema DDAC/n-butanol/Hexano/Água</i>	62
4.4.6.2.	<i>Caracterização físico-química da microemulsão</i>	63
4.4.6.2.1.	Diâmetro de partícula	63
4.4.6.3.	<i>Preparo da vermiculita utilizando microemulsão como agente modificador</i>	63
4.4.7.	<i>Caracterização da vermiculita</i>	64
4.4.7.1.	<i>Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)</i>	64
4.4.7.2.	<i>Microscopia eletrônica de varredura – MEV</i>	64
4.4.7.3.	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	64
4.4.7.4.	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	65
4.4.7.5.	<i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	65
4.4.7.6.	<i>Avaliação do potencial de troca de cátions orgânicos e estudo cinético</i>	65
4.5.	<i>Ensaio de separação de isômeros de xileno em coluna</i>	66
4.5.1.	<i>Método analítico em cromatografia gasosa</i>	67
4.5.2.	<i>Planejamento e otimização de experimentos</i>	68
Capítulo 5	70
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1.	Obtenção dos tensoativos	71
5.1.1.	<i>Óleo de côco saponificado (OCS)</i>	71
5.1.2.	<i>Cloreto de dodecilamônio (DDAC)</i>	72
5.2.	Obtenção e preparo da vermiculita	73
5.2.1.	<i>Purificação da vermiculita</i>	73
5.2.2.	<i>Obtenção da vermiculita sódica</i>	74
5.2.3.	<i>Separação granulométrica da vermiculita</i>	75
5.2.4.	<i>Escolha do tensoativo para a produção de vermiculita organofílica</i>	76
5.2.5.	<i>Obtenção da vermiculita modificada por microemulsão</i>	81
5.2.5.1.	<i>Diagrama de fase do sistema DDAC/n-butanol/Hexano/Água</i>	81
5.2.5.2.	<i>Caracterização físico-química das microemulsões</i>	83
5.2.5.2.1.	Diâmetro de partícula	83

5.2.6.	<i>Obtenção e caracterização da vermiculita</i>	84
5.2.6.1.	<i>Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)</i>	85
5.2.6.2.	<i>Fluorescência de Raio X (FRX)</i>	87
5.2.6.3.	<i>Microscopia eletrônica de varredura – MEV</i>	88
5.2.6.4.	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	90
5.2.6.5.	<i>Difração de Raio X (DRX)</i>	92
5.3.	<i>Cinética de organofilização por meio de tensoativo DDAC em solução</i>	96
5.4.	<i>Ensaio de separação de isômeros do xileno</i>	99
5.4.1.	<i>Resultados analíticos em cromatografia gasosa</i>	100
5.4.1.1.	<i>Obtenção dos tempos de retenção</i>	100
5.4.1.2.	<i>Construção da curva padrão de calibração</i>	100
5.4.2.	<i>Aplicação de método cromatográfico na detecção dos isômeros do xileno.</i>	103
5.4.2.1.	<i>Planejamento experimental</i>	105
	Capítulo 6	114
6.	CONCLUSÃO.....	115
	Referências	116
7.	REFERÊNCIA.....	117
	Apêndices	125
	<i>Cálculos da concentrações dos tensoativos</i>	126
	<i>Curvas TG</i>	127
	<i>Difratogramas de raios X</i>	138

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Os processos de separação de misturas são atividades bastante difundidas na indústria, principalmente na indústria química, e que sofrem frequentes mudanças com o objetivo de melhorar o desempenho, o rendimento e, portanto, sua viabilidade. A ciência sempre teve espaço para pesquisas com o objetivo de aperfeiçoar processos de separação e a demanda tecnológica do mundo atual tem levado à incessante busca por algo melhor, mais prático e mais econômico.

Os isômeros do xileno são compostos orgânicos, derivados do petróleo, cuja estrutura química é formada por um único anel benzênico e dois grupos metílicos ligados ao anel em três posições diferentes. Comumente utiliza-se o nome xileno para designar comercialmente a mistura dos três isômeros: orto-xileno, meta-xileno e para-xileno. Por serem isômeros, essas substâncias, possuem propriedades físico-químicas semelhantes, o que contribui para uma difícil obtenção dos isômeros puros. Devido às suas importantes aplicações industriais, em especial na indústria de plásticos, diversos estudos são desenvolvidos, voltados para a utilização de novos métodos para separar os isômeros, com o objetivo de resolver antigos problemas e melhorar os processos existentes.

As argilas e os argilominerais são materiais utilizados em diversas áreas e que possuem propriedades adsorptivas. A vermiculita é um argilomineral com elevada capacidade de troca de cátions e estrutura cristalina expansível. Vários estudos foram publicados e reunidos em um artigo de revisão escrito por Paiva et al (2008) abordando as propriedades, a preparação e as aplicações de “organoclays” (argilas orgânicas).

As pesquisas mais relevantes na organofilização de argilas tiveram como objetivo diminuir a polaridade desses materiais para a sua aplicação com adsorvente de compostos orgânicos e na produção de nanocompósitos (CHAIKO, 2003; YILMAZ e YAPAR, 2004). Apesar de não ter trabalhos publicados utilizando as microemulsões na modificação de argilas, a literatura científica formou a base teórica necessária para a escolha da argila de trabalho (PLACHÁ et al, 2009); a metodologia aplicada e o desenvolvimento de uma nova (MARTYNKOVÁ et al, 2007); os tensoativos de trabalho; e, as possíveis aplicações para o material produzido (PLACHÁ et al, 2009).

O presente estudo justifica-se pela relevância de produzir organovermiculitas, utilizando tensoativos e microemulsão, constituindo-se no primeiro trabalho que emprega microemulsão na modificação de argilas, com potencial para separação de isômeros.

Neste trabalho as vermiculitas foram modificadas com soluções de tensoativos iônicos, cloreto de dodecilamônio (DDAC) e brometo de cetiltrimetilamônio (C₁₆TAB) e com microemulsão formada com o tensoativo DDAC, n-butanol, hexano e água. As organovermiculitas foram utilizadas para promover a separação de misturas binárias de isômeros: o orto- e meta-xileno, identificando-se uma maior afinidade química das organoargilas pelo orto-xileno.

Esta Tese está dividida em seis capítulos, dos quais esta introdução, que compõe o Capítulo 1. No Capítulo 2 são abordados os aspectos teóricos, para a melhor compreensão do trabalho. Nele serão encontrados os conceitos sobre tensoativo e argila, principalmente sobre a vermiculita, argila utilizada neste trabalho. O Capítulo 3 é composto pelo estado da arte, com um relato sobre os estudos de separação dos isômeros do xileno realizados e a produção de organovermiculitas por tensoativo. No Capítulo 4 estão as descrições dos procedimentos experimentais adotados para a obtenção dos resultados, que compõem o Capítulo 5. No Capítulo 6 são feitas as conclusões dos estudos realizados.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2. ASPECTOS TEÓRICOS

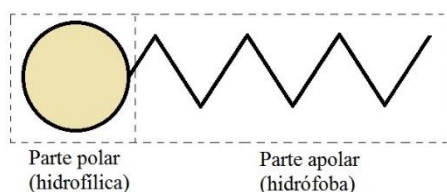
Neste capítulo serão abordados assuntos que serviram de fundamentação teórica para o desenvolvimento desse trabalho.

2.1. Tensoativos

2.1.1. Definição

Os tensoativos são moléculas orgânicas que possuem dupla polaridade. Um dos extremos da molécula tem afinidade por substâncias apolares, ou seja, tem caráter hidrofóbico; o outro, por ser polar, tem afinidade por substâncias polares, como a água, e é chamado de grupo hidrofílico. A Figura 1 ilustra uma molécula de tensoativo.

Figura 1. Representação de uma molécula de tensoativo.



Fonte: Autor

Os tensoativos devido a sua estrutura e propriedades se adsorvem em interfaces localizando-se de acordo com a afinidade e as características dessa interface. Essa adsorção diminui a tensão existente entre as interfaces, conhecida como tensão interfacial quando a interface é líquido-líquido e sólido-líquido, e tensão superficial quando a interface é sólido-gás.

2.1.2. Classificação

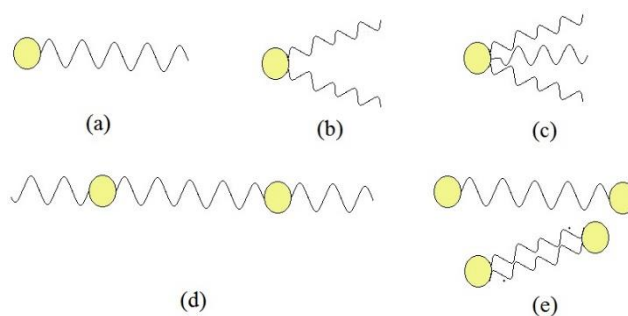
De acordo com Shaw (1975) os tensoativos são classificados segundo a natureza de seu grupo hidrofílico ou quanto à natureza da estrutura química. Quanto à natureza do grupo hidrofílico eles podem ser iônicos (catiônico e aniônico), não iônicos e anfóteros.

Os tensoativos iônicos caracterizam-se por apresentar cargas elétricas na parte hidrofílica e, ao se dissociarem em água, originam íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos) ou positivamente (tensoativos catiônicos). Os tensoativos não iônicos em solução

aquosa não se dissociam e sua solubilidade mediana é atribuída aos grupos hidróxi ou polioxietilênicos contidos na estrutura (ATTWOOD et al., 1985). Os tensoativos anfóteros são aqueles nos quais seu caráter iônico depende do pH do meio, ou seja, em pH básico eles se comportam como tensoativos aniônicos, e em pH ácido como tensoativos catiônicos. No ponto isoelétrico, apresentam-se como espécies zwitteriônicas, mostrando um mínimo de solubilidade, detergência e poder molhante (ROSEN, 1978).

Quanto à estrutura química, os tensoativos são classificados quanto ao número de cadeias hidrocarbônicas, em mono-, bi- e tricatenários; e quanto ao número de cabeças polares e sua disposição na cadeia, em geminados, bolaformes e assimétricos, com um ou mais centros de quiralidade na cabeça polar. A Figura 2 apresenta essas formas clássicas esquematizadas, segundo suas variedades estruturais.

Figura 2. Representação dos tensoativos segundo a estrutura química: (a) monocatenário; (b) bicatenário; (c) tricatenário; (d) geminado; (e) bolaformes com cadeias simples e duplas.

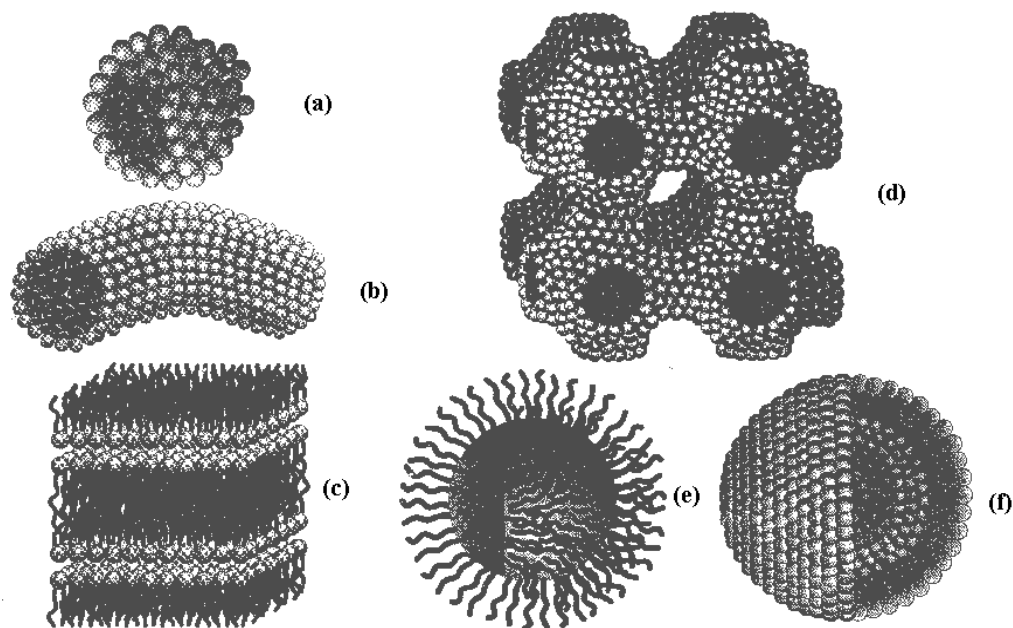


Fonte: Autor

2.1.3. Estrutura dos tensoativos

Essas moléculas possuem grupos com funções múltiplas que podem interagir com outras moléculas próximas, geralmente com a mesma afinidade química, para formar estruturas diversas (Figura 3), as quais dependem de variações de concentração, pH e temperatura, mesmo que pequenas. A auto-organização dos tensoativos tem como objetivo minimizar interações energeticamente desfavoráveis entre si e com o meio, alterando significativamente suas propriedades físico-químicas ao se adsorverem às interfaces de sistemas dispersos, dos tipos óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O), ou de superfícies sólidas.

Figura 3. Estruturas formadas pela associação de moléculas anfifílicas: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas, (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica.



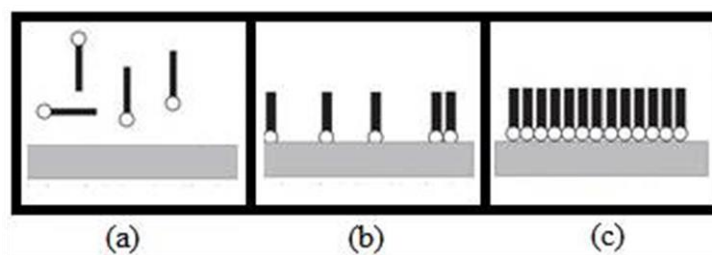
Fonte: Evans e Wennerström, 1994.

2.1.4. Atividade superficial em solução aquosa

Os fatores que influenciam a atividade superficial em uma solução aquosa estão relacionados à natureza do soluto e com a sua quantidade em solução. Em soluções onde o soluto é um tensoativo, dois importantes fatores devem ser considerados: o primeiro refere-se ao efeito que o tensoativo (ou soluto) exerce sobre a estrutura da água, e o segundo à liberdade de locomoção de grupos hidrófobos em meio aquoso.

Quando dissociadas em meio aquoso as moléculas de tensoativo interagem com as moléculas da água, causando um encadeamento de moléculas anfifílicas na superfície, ou interface Figura 4 (NÉMETHY e SCHERAGA, 1962).

Figura 4. Auto organização de moléculas anfifílica: (a) monômeros; (b) início do encadeamento na superfície; (c) encadeamento completo na superfície.



Fonte: Autor.

A consequência da introdução da molécula de tensoativo, nesta superfície ou interface, é a substituição de moléculas de água por grupos hidrocarbônicos hidratados, com novas forças de atração, reduzindo a tensão interfacial ou superficial em níveis que, em alguns casos, promovem a emulsificação espontânea entre dois líquidos imiscíveis.

2.1.5. *Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)*

Um dos princípios fundamentais da tecnologia de tensoativo é o conceito completamente qualitativo: os tensoativos mais hidrofílicos tendem a formar emulsões O/A com maior estabilidade, pois como a fase contínua de maior afinidade química é polar, a molécula de tensoativo tende a se organizar formando estruturas micelares com centros orgânicos (óleo em água – O/A); e os tensoativos mais hidrofóbicos são mais indicados na formação de emulsões água em óleo (A/O). Esse princípio é conhecido como Regra de Bancroft (DALVIN, 2011).

Com a intenção de avaliar e quantificar os efeitos das contribuições das partes apolares (hidrocarbônicas) e polares existentes na estrutura da molécula de tensoativo. Griffin (1949) desenvolveu um cálculo para tensoativos não iônicos, chamado de balanço hidrofílico-lipofílico (BHL). A predominância de uma das partes dotará a molécula anfifílica de características específicas, determinando os tipos de aplicação, de acordo com a capacidade de emulsionar uma mistura de líquidos imiscíveis (BERTHOD, 1983).

Esta noção de BHL indica a percentagem da natureza hidrofílica de um tensoativo. Para álcoois graxos, alquilfenóis ou outras bases etoxiladas. Os valores de BHL podem ser determinados pela Equação 1.

$$BHL = \frac{Massa\ Molar_{Hidrofílica}}{Massa\ Molar_{Total}} \times 20 \quad (1)$$

O valor do BHL determina o quanto o tensoativo é solúvel em água já que o cálculo é realizado com base na parte hidrofílica do tensoativo. De acordo com a Equação 1, um polietileno glicol apresenta BHL igual a 20, e um hidrocarboneto, BHL igual a zero. Quanto maior o BHL mais solúvel em água é o tensoativo.

A Tabela 1 mostra a escala de BHL, para tensoativos não iônicos, e sua afinidade com a água. O valor 20 corresponde a um percentual de 100% de caráter hidrofílico para estes tensoativos.

Tabela 1. Escala de BHL para tensoativos não iônicos.

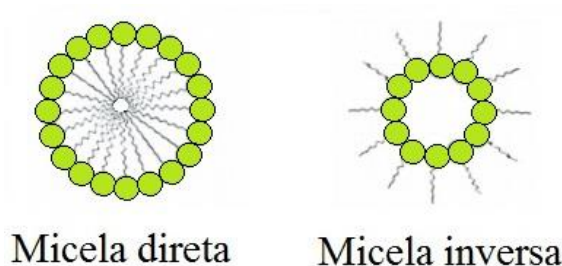
Aparência em água	BHL	APLICAÇÃO
	0	
Sem dispersabilidade	2	Emulsão A/O
	4	
Pouca dispersabilidade	6	
Dispersão leitosa instável	8	Agente molhante
	10	
Dispersão leitosa estável	12	Emulsão O/A
Translúcido para solução clara	14	(Detergentes)
	16	
Solução clara	18	Emulsão O/A (Solúvel)

Fonte: Adaptado de Hunter, 1995.

2.1.6. *Micelização: pontos de Krafft e de turbidez e a concentração micelar crítica (c.m.c)*

As moléculas de tensoativos em solução se aglomeram para formar uma variedade de microestruturas. Essas moléculas, inicialmente, acomodam-se nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou líquido-sólido até atingir a saturação, quando, então, começam a ocupar o seio da solução (meio contínuo), gerando estruturas com um mínimo de interações desfavoráveis com o meio. Em solução aquosa, as moléculas se agregam como micelas diretas esféricas, ou seja, a parte hidrófoba da molécula se volta para o interior da micela, de forma a manter um mínimo de contato superficial com a água, enquanto que a parte polar orienta-se para o meio aquoso. O inverso ocorre com tensoativos em meio apolar, formando micelas inversas. A Figura 5 apresenta esses modelos de micelas.

Figura 5. Micelas (a) direta e (b) inversa.



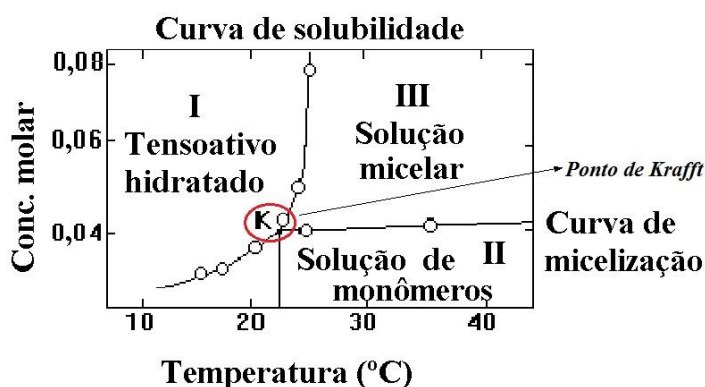
Fonte: Adaptado de Evans e Wennerström, 1994.

A concentração a partir da qual se inicia o processo de micelização é conhecida como concentração micelar crítica (c.m.c.), característica de cada tensoativo e dependente da temperatura, da natureza do meio e influenciada por impurezas presentes.

O ponto de Krafft é a temperatura onde os tensoativos iônicos iniciam a micelização, com uma curva de solubilidade apresentando um crescimento exponencial (ROUVIERE e FAUCOMPRES, 1983; KRAFFT e WIGLOW, 1985). A Figura 6 apresenta um diagrama de fases, com a curva de solubilidade para tensoativos iônicos, onde se observa três regiões:

- I- nesta região encontram-se cristais hidratados, pois o meio está diluído e abaixo da temperatura de Krafft (T_K);
- II- nesta região, eleva-se a temperatura, mas a solução permanece diluída com a presença de monômeros nas interfaces e alguns no seio da solução;
- III- a concentração de tensoativo foi elevada, saturando o meio a uma temperatura acima de T_K . Neste caso, ocorre a formação de micelas. Portanto, as micelas só se formam a partir de uma concentração e temperatura específicas (c.m.c. e T_K).

Figura 6. Diagrama de fases para uma solução de tensoativos iônicos

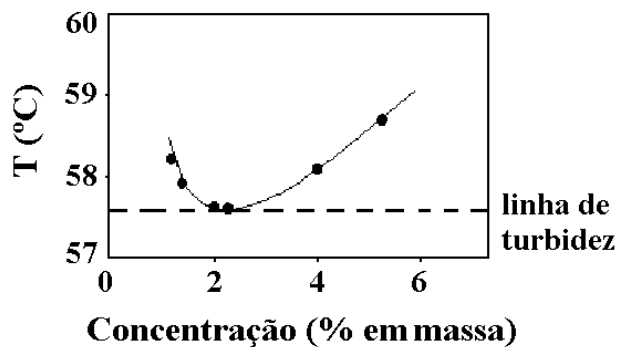


Fonte: Araújo, 1994.

O fenômeno de Krafft não é observado em tensoativos não iônicos. Uma vez aquecidas, as soluções de tensoativos não iônicos turvam e se separam em duas fases, a uma determinada temperatura e concentração (Figura 7). O mínimo da curva $T = f(C)$ é chamado de ponto de turbidez ou ponto crítico de separação de fases (TIETANN, 1965). Para cada

concentração define-se uma temperatura de turbidez. Desta forma, a micelização acontece abaixo do ponto de turbidez para esses tensoativos.

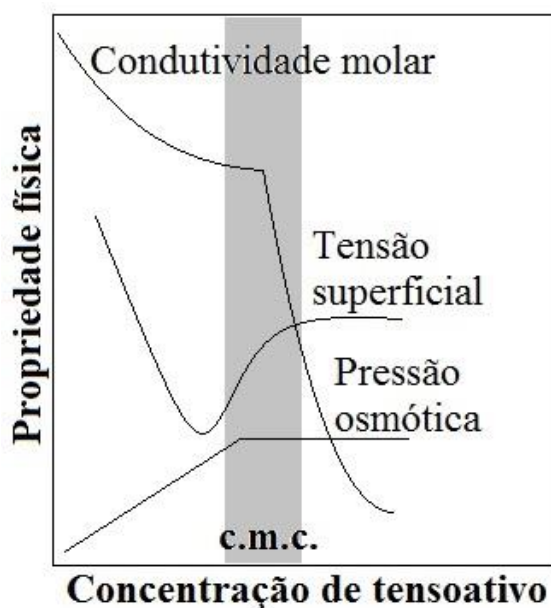
Figura 7. Diagrama de fases de um tensoativo não-iônico em água.



Fonte: Tietann, 1965.

O fenômeno de micelização pode ser acompanhado pela variação de diversas propriedades físico-químicas (Figura 8). O ponto de inflexão, apresentado em todas as curvas, corresponde ao início da formação de agregados micelares interferindo nas propriedades da solução.

Figura 8. Influência da formação de micelas nas propriedades físicas de soluções de tensoativos iônicos.



Fonte: Adaptado de Moura, 2002.

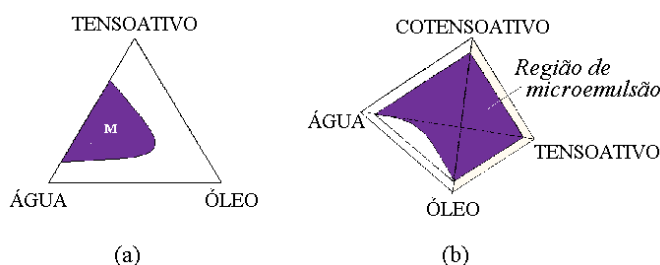
2.2. Microemulsões

De acordo com a definição considerada por Salager (2008) microemulsão é uma mistura monofásica de tensoativo, óleo e água, às vezes na presença de um álcool, que apresenta estabilidade permanente, comportamento fluido e outras propriedades, como a transparência. A água representa a fase polar (isto é, na maioria dos casos, uma fase aquosa que pode conter aditivos, tais como eletrólitos dissolvidos), e o termo "óleo" representa uma fase orgânica que não é miscível em água, pois não é suficientemente polar. O *óleo* pode variar de um alcano puro a uma mistura de hidrocarbonetos complexos, como óleos crus, ou de fragrâncias aromáticas.

Na formação de sistemas microemulsionados é necessário o conhecimento das relações de equilíbrio e dos fatores que determinam a geometria, tamanho e estabilidade das microestruturas. As relações de equilíbrio de fases estão baseadas em princípios termodinâmicos e são representadas por diagramas de fases.

A representação das fases para os diferentes tipos de sistemas microemulsionados é feita através de diagramas ternários e quaternários, de acordo com o número de constituintes (Figura 9).

Figura 9. Diagramas ternário (a) e quaternário (b) representando sistemas microemulsionados.



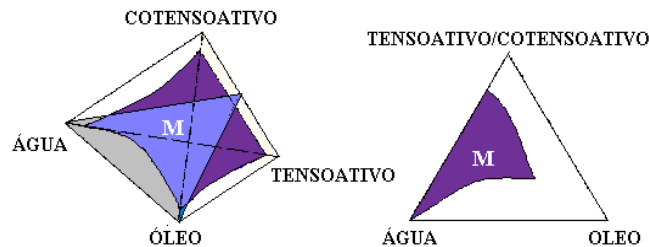
Fonte: Moura, 2002.

O diagrama de fases ternário (Figura 9a) representa os sistemas a três constituintes: tensoativo, fase aquosa e fase oleosa. Este tipo de representação permite localizar facilmente a zona de microemulsão, indicada por **M**. No sistema quaternário, com um componente a mais, a região de microemulsão é localizada no interior de um tetraedro, como mostra a Figura 9b (MOURA, 2002).

Para facilitar a determinação e representação dos sistemas quaternários foi adotado o diagrama pseudoternário (Figuras 10), no qual um dos vértices do triângulo

representa uma relação constante de dois constituintes do sistema: razão C/T constante, respectivamente (RANCE e FRIBERG, 1977).

Figura 10. Diagrama quaternário e sua representação pseudoternária para uma razão C/T constante.



Fonte: Moura, 2002.

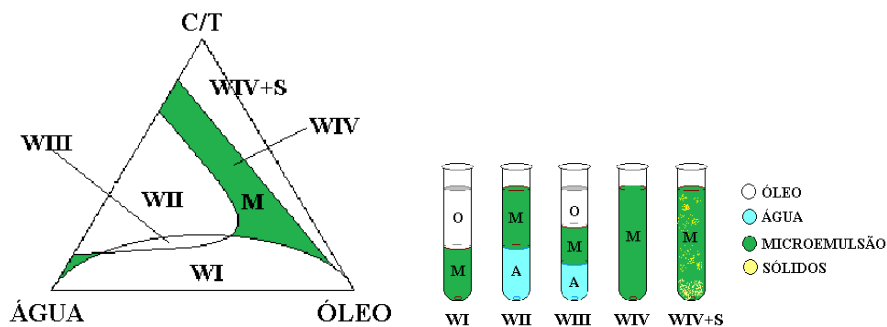
2.2.1. Classificação de Winsor

O equilíbrio de fases dos sistemas microemulsionados, com excesso de fase aquosa ou fase oleosa, ou ambas as fases, foi primeiramente classificado por Winsor (1948) em quatro tipos conhecidos por:

- Winsor I (WI) – A microemulsão do tipo O/A encontra-se em equilíbrio com uma fase orgânica (óleo) em excesso.
- Winsor II (WII) – A microemulsão do tipo A/O está em equilíbrio com uma fase aquosa (água) em excesso.
- Winsor III (WIII) – É caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com ambas as fases, aquosa e orgânica.
- Winsor IV (WIV) – É um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído apenas por microemulsão.

Essa classificação é perfeitamente visualizada e identificada em sistemas pseudoternários como mostra a Figura 11.

Figura 11. Representação da classificação de Winsor em diagramas pseudoternários.



Fonte: Moura, 2002.

2.3. Argilas

2.3.1. Definição

As argilas são materiais de origem natural, quimicamente formadas por silicatos de alumínio, ferro, magnésio, matéria orgânica, sais solúveis e podem conter também partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, cristalinos e amorfos (SANTOS, 1989; SANTOS et al., 2002). A granulação desses materiais é fina e sua cor varia de acordo com a sua composição química predominante. As argilas são formadas pela alteração dos silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar (ABREU, 1973) e possuem áreas específicas superiores a $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (GREGG et al., 1958). A grande maioria das argilas em água adquire plasticidade, propriedade atribuída à presença de argilominerais na sua composição, e possuem diâmetro inferior a $2 \mu\text{m}$ (TEIXEIRA-NETO et al., 2009).

A palavra argila, em trabalhos recentes, na maioria das vezes está associada ao termo argilomineral. Por isso, sentiu-se a necessidade de definir cada um dos “*termos*” que na literatura comumente apresentam-se relacionados. As definições aqui apresentadas foram utilizadas por Coelho e Santos (2007).

Entende-se por:

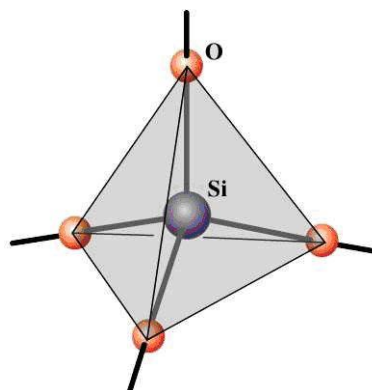
Mineral – Como um elemento ou composto químico inorgânico que é normalmente cristalino e que se formou como resultado de um processo geológico, portanto, um mineral tem composição química e propriedades cristalográficas bem definidas.

Rocha – Como um agregado de cristais de um ou mais minerais.

Argila – Como sendo uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais;

Argilominerais – Como silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 (Figura 12), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes.

Figura 12. Tetraedros de SiO_4 que formam as camadas dos argilominerais.



Fonte: Ferreira et al, 2009.

A argila, de acordo com sua estrutura física, é uma mistura microscopicamente heterogênea, complexa, com propriedades que conferem a este material grande importância e aplicação industrial. Por isso, em 1985, alguns conhecedores do assunto sentiram a necessidade de dividir esses materiais, de acordo com a sua aplicação, em argilas industriais e argilas especiais. Entende-se por argilas industriais, um grupo de argilas, que são utilizadas em grande escala pelas indústrias em geral; e, por argilas especiais, aquelas que são comercialmente raras, ocorrem em localidades restritas e podem ser modificadas quimicamente (COELHO e SANTOS, 2007).

2.3.2. Estrutura e classificação das argilas

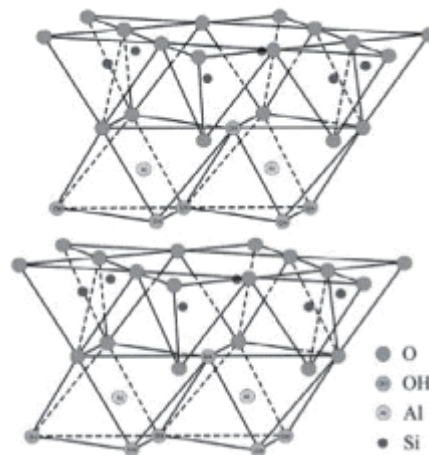
De acordo com Teixeira-Neto (2009) as argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas e empilhadas. As lamelas têm pouco menos que 1 nm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro médio, elas podem ser formadas pelo arranjo de dois tipos diferentes de folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica.

Por serem responsáveis por grande parte das propriedades relevantes das argilas, os argilominerais são utilizados como referência na classificação desses materiais.

As argilas, ou especificamente os argilominerais, podem ser classificados quanto a sua composição química e sua estrutura cristalina em:

- Grupo da caulinita – possuem estrutura (1:1), ou seja, uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica. Também participam deste grupo as serpentinas. São conhecidos por serem argilominerais ferríferos (Figura 12).

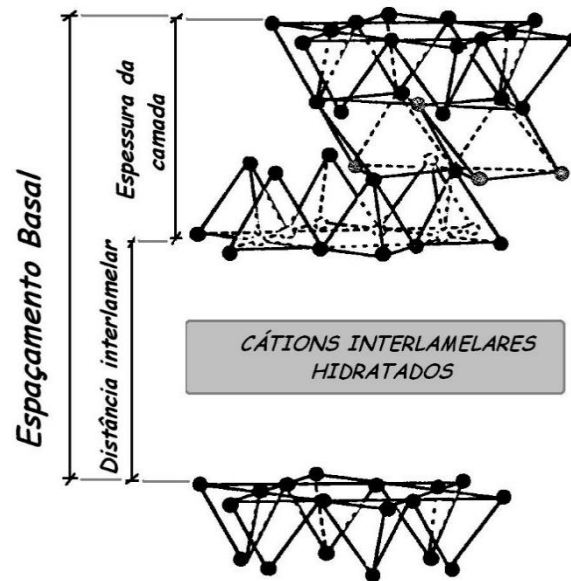
Figura 13. Estrutura cristalina 1:1.



Fonte: Adaptado de Coelho, 2007.

- Grupo da montmoril lonita – possuem estrutura (2:1), na qual uma folha octaédrica está entre duas folhas tetraédricas. Também estão os grupos do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita (Figura 14).

Figura 14. Estrutura cristalina 2:1.



Fonte: Grim, 1968.

As argilas podem ser classificadas quanto a sua origem em:

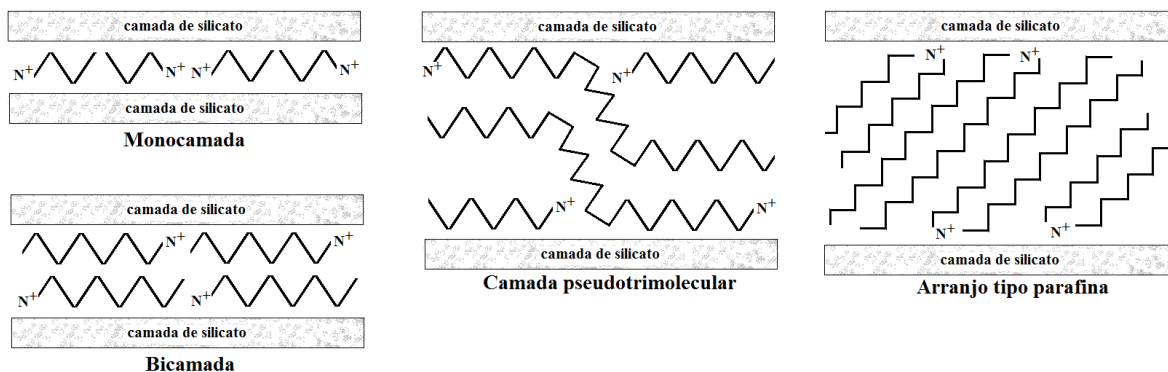
- Argilas residuais – São formadas a partir da rocha mãe e ocorrem no lugar que se formam. Também são chamadas de primárias.
- Argilas sedimentares - São formadas a partir da rocha mãe, mas ocorrem distantes do local de formação. São chamadas de secundária.

2.3.3. Estrutura das organoargilas

As organoargilas formam estruturas entre suas camadas que são determinantes nas mudanças que ocorrem no espaço basal durante a sua formação. A forma como as cadeias orgânicas se organizam entre as lamelas foi primeiro investigada por Lagaly e Weiss (1969) e podem servir como referência na proposição de modelos.

Para as cadeias orgânicas se autorganizarem entre as lamelas existe uma dependência entre a carga da camada, o comprimento do íon orgânico, a geometria da superfície e o grau de troca da argila. De acordo com esses parâmetros os íons orgânicos podem formar arranjos em monocamada, bicamada, camada pseudotrimolecular e camada tipo parafina (Figura 15).

Figura 15. Estruturas das organoargilas.



Fonte: Bergaya et al, 2006.

Nos arranjos em monocamada e bicamada, o íon orgânico se encontra deitado na superfície do silicato; o arranjo pseudotrimolecular é formado quando as extremidades dos íons orgânicos são deslocadas por outras, de forma que o espaçamento basal é determinado por duas moléculas que ocupam a espessura de três cadeias alquílicas. E, o arranjo tipo-parafina, é formado através da inclinação das cadeias orgânicas buscando a menor repulsão entre si.

2.3.4. Aplicação das argilas e organoargilas

As argilas fazem parte dos materiais onde o seu histórico de aplicações e uso pela humanidade vem desde os tempos antigos. Antes, as argilas encontravam destaque na fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas, mais recentemente, esses materiais estão presentes em diversas aplicações tecnológicas.

Entre as aplicações modernas as argilas podem ser usadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. Também pode ser utilizada para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores.

A crescente utilização das argilas ganha espaço quando a ciência se propõe a descoberta de novos materiais e encontra nas argilas, um material que não agride ao meio ambiente quando descartados; possuem grandes reservas que justificam a sua comercialização; têm baixo custo e possibilidade de modificação química. Este último permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse recurso natural.

A modificação química das argilas aumenta o leque de aplicações tecnológicas destes materiais, pois altera suas propriedades físico-químicas. Esta modificação consiste na mudança superficial e interlamelar do sólido. Existem basicamente dois tipos de modificação química: a organofilização das argilas, que torna as superfícies das lamelas hidrofóbicas, e a pilarização, onde o ajuste da distância interlamelar é feito pela intercalação de cátions inorgânicos de diferentes tamanhos.

A organofilização de argilas é obtida pela troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, principalmente tensoativos quaternários de amônio. Dessa forma, a superfície das lamelas individuais de argila torna-se hidrofóbica. A hidrofobização das lamelas também pode ser obtida pela adsorção de tensoativos não-iônicos etoxilados sobre suas superfícies, via interação eletrostática com os cátions interlamelares.

As organoargilas podem ser utilizadas em fluido de perfuração base óleo; em nanocompósitos polímero-argila; na produção de agroquímicos, detergentes, fármacos, cosméticos e como catalisadores.

2.3.5. Principais técnicas para caracterização das argilas e organoargilas

No desenvolvimento de trabalhos científicos com argilas e organoargilas algumas técnicas são indispensáveis para a caracterização do material sob estudo. Dentre as técnicas utilizadas com esse objetivo, a difração de raio X (DRX) é a técnica principal, pela qual determina-se o espaço basal do material e os diferentes argilominerais que compõem o material. Uma técnica também muito utilizada e que serve para determinar a composição química desses materiais é a fluorescência de raio X (FRX), onde se determina a presença dos metais presentes na amostra. Outras técnicas utilizadas na caracterização das argilas são a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC); a espectroscopia na região do infravermelho (IV); e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET); e a adsorção em N₂ (BET).

2.3.5.1. Difração de raios X

A técnica de difração de raios x é a uma das técnicas mais importantes dentre as realizadas na análise de materiais. Esta técnica permite a identificação e quantificação de fases cristalinas e parte do princípio que o comprimento de onda de qualquer radiação

eletromagnética pode ser determinado se houver uma rede com o espaçamento apropriado, ou seja, da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda utilizado.

A difração é um fenômeno físico que ocorre quando uma radiação monocromática incide sobre uma partícula, desde que esta seja da mesma ordem de grandeza da radiação. Os cristais são formados por uma rede de átomos com a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X (10^{-10} m). A produção de raios X é realizada pelo bombardeamento de um feixe eletrônico num alvo metálico. São utilizados normalmente como alvos metálicos o cobre e o molibdênio que apresentam comprimento de onda de 1,54178 Å e 0,71069 Å, respectivamente.

Parte dos feixes difratados em certas direções são muito intensos, resultantes de uma interferência construtiva das ondas refletidas nas camadas dos átomos do cristal (Figura 16). Quando esta interferência construtiva ocorre, os raios X obedecem a Lei de Bragg, descrita pela Equação 2.

$$m \lambda = 2 d (h k l) \operatorname{sen} \theta \quad (2)$$

onde,

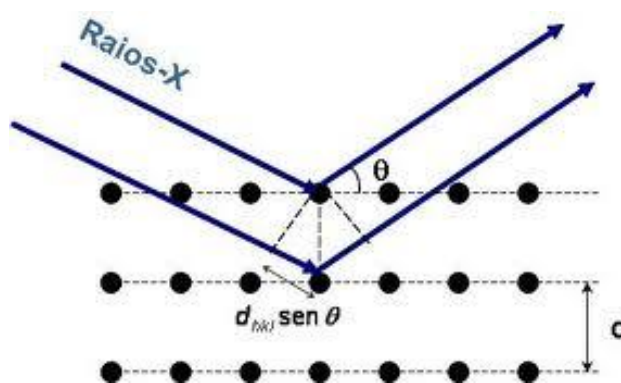
λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente;

$d (h k l)$ é distância interatômica entre planos cristalino da mesma natureza, também conhecida como espaço basal;

θ é o ângulo formado entre os raios X do feixe incidente e os planos atômicos;

m é um número inteiro.

Figura 16. Raios X difratados pelas camadas dos átomos do cristal.



Fonte: Adaptado de Acchar, 2006.

2.3.5.2. Fluorescência de raios X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X é um método qualitativo e quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios X ou gama por uma fonte radioativa, excitam os elementos constituintes da amostra, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a sua concentração.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento.

2.3.5.3. Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) é o potencial que os minerais argilosos possuem de trocar íons fixados na superfície exterior dos seus cristais, nos espaços existentes entre suas lamelas ou localizadas em outros espaços interiores, por outros íons existentes em soluções aquosas envolventes (GILLMAN, 1983).

2.3.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

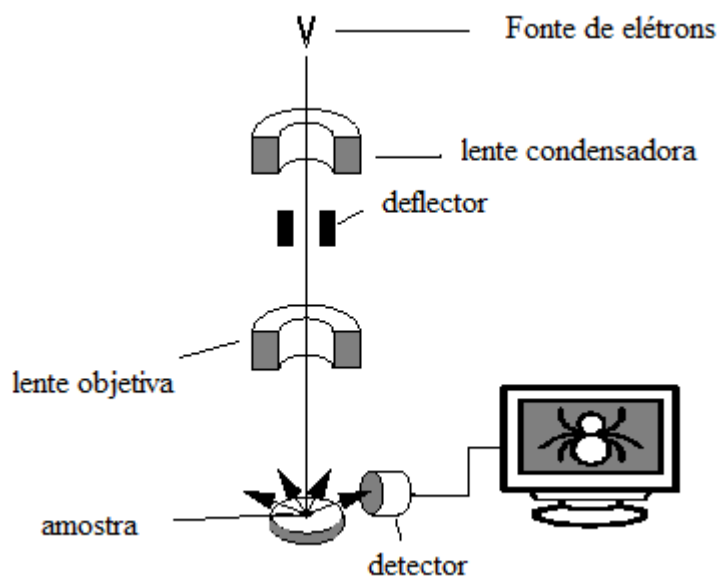
Na análise e caracterização da estrutura de materiais a microscopia eletrônica é utilizada para confirmar visualmente a estrutura do material. Em se tratando de materiais argilosos, a microscopia complementa as informações obtidas através de outras técnicas. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é a técnica mais utilizada, entre as microscopias, na análise estrutural das argilas. Porém, como não foi possível realizar esta análise em nossos estudos serão abordados os princípios fundamentais que descrevem a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto,

por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (Figura 17).

Figura 17. Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).



Fonte: Dedavid et al, 2007.

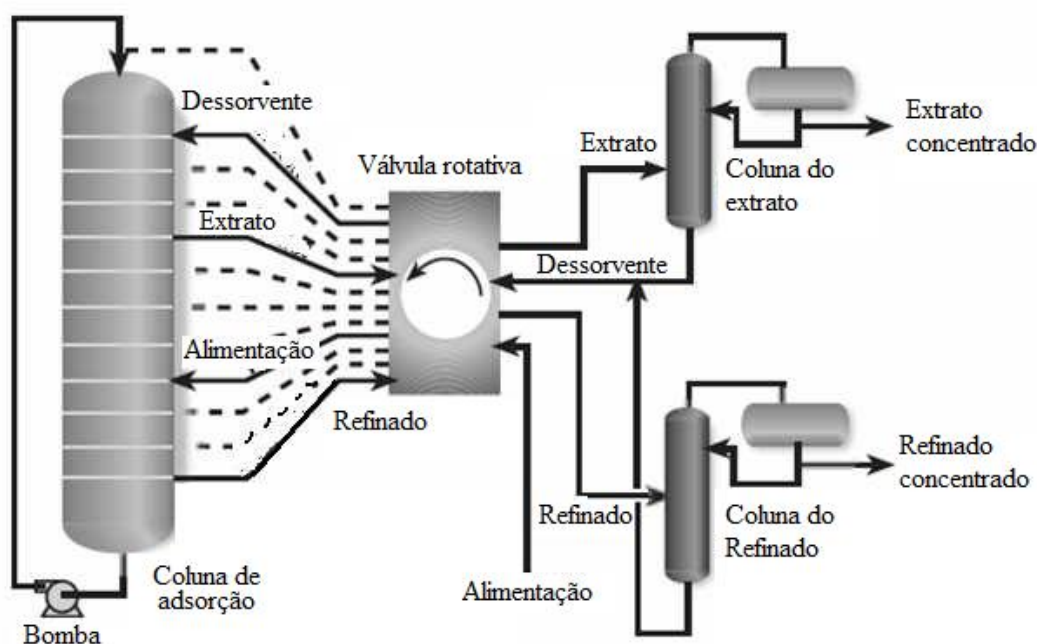
2.4. Os isômeros do xileno

Os isômeros do xileno são compostos aromáticos, derivados do petróleo, cuja estrutura química é formada por um único anel benzênico e dois grupos metílicos ligados ao anel em três posições diferentes. Comumente utiliza-se o nome *xileno* para designar comercialmente a mistura dos três isômeros: *orto*-xileno, o *meta*-xileno e o *para*-xileno, ou 1,2 – dimetilbenzeno, 1,3-dimetilbenzeno e 1,4-dimetilbenzeno, respectivamente (HEALTH, 1986). Por serem isômeros, essas substâncias possuem propriedades físico-químicas semelhantes o que contribui para uma difícil obtenção dos isômeros puros. Devido às suas

importantes aplicações industriais, em especial na indústria de plásticos, diversos estudos são desenvolvidos, voltados para a utilização de novos materiais, com o objetivo de resolver antigos problemas e melhorar os processos existentes.

Os isômeros do xileno são hidrocarbonetos aromáticos obtidos a partir do processo de *reforming* da nafta originada pela destilação primária do petróleo. Neste processo, os isômeros são separados dos outros hidrocarbonetos através de uma rota catalítica. De acordo com Handbook of Petroleum Refining Processes (2004) a produção de xileno puro nas petroquímicas é iniciada a partir da obtenção dessa parte rica em hidrocarbonetos com oito carbonos (C₈) que alimenta uma coluna de xileno que, por sua vez, alimenta uma unidade PAREX (Figura 18) para a obtenção do p-xileno (extrato).

Figura 18. Esquema do processo de obtenção do p-xileno - Processo PAREX (UOP).

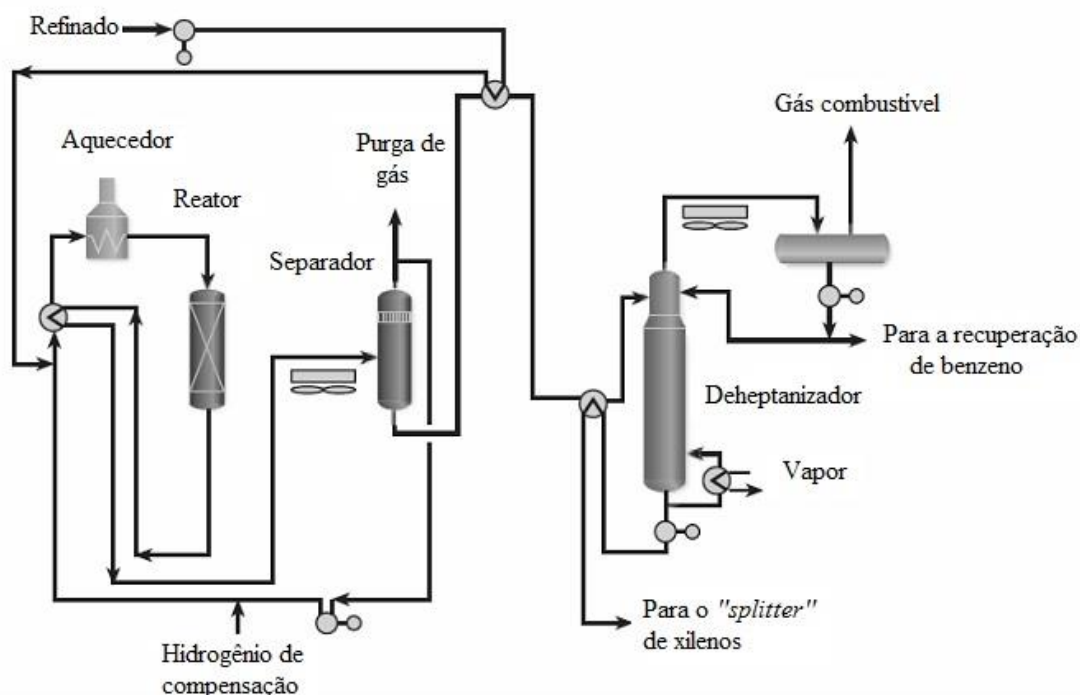


Fonte: Machado, 2009.

O refinado obtido é então enviado para outra unidade, a ISOMAR (processo de isomerização de xileno desenvolvido pela UOP) (Figura 19), onde os outros isômeros são transformados em p-xileno, o que não é convertido volta para coluna do xileno (MEYERS, 2003). O processo PAREX desenvolvido pela UOP (*Universal Oil Products*), em 1969, foi o pioneiro na utilização do princípio de separação adsortiva de uma mistura líquida, em escala industrial, através de peneira molecular (ZSM-5). Segundo Morbidelli et al (1985) este processo era constituído por um conjunto complexo de equipamentos e a separação é

promovida através do posicionamento do adsorvente à contracorrente movendo-se periodicamente ao fluxo do líquido, enquanto o primeiro se mantém como uma série de leitos estacionários (SANTACESARIA, 1980; MORBIDELLI et al., 1986).

Figura 19. Esquema do processo ISOMAR (UOP).



Fonte: Machado, 2009.

O *p*-xileno, dos isômeros que recebem o mesmo nome, possui a maior temperatura de fusão ($T_f = 13,3^\circ\text{C}$) e por isso pode ser separado também por cristalização fracionada, com uma recuperação de apenas 50% do *p*-xileno presente na mistura. Esse procedimento é prejudicado pela formação de uma mistura eutética entre os componentes do xileno e o baixo rendimento na obtenção do *p*-xileno inviabiliza a produção industrial por esse caminho. O *o*-xileno apresenta a maior temperatura de ebulição ($T_e = 144,4^\circ\text{C}$), sendo obtido com 95% de pureza através de destilação fracionada, contendo impurezas do tipo C_9 . A grande maioria dos trabalhos desenvolvidos na investigação do mecanismo de separação ótimo dos isômeros restringe-se a misturas binárias: *p*-xileno + *m*-xileno e *m*-xileno + *o*-xileno (SANTACESARIA, 1980).

A importância da obtenção desses isômeros puros encontra justificativa industrial na produção do PET (politereftalato de etileno) que é um polímero termoplástico formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol, muito utilizado na fabricação de garrafas. O *p*-xileno é a matéria-prima na produção do ácido tereftálico, o *o*-xileno é usado na

produção do anidrido ftálico e o *m*-xileno na produção do ácido isoftálico. Todas essas substâncias são usadas tanto na indústria de plástico, como já foi mencionado, como na indústria de borracha e como aditivo na gasolina, e a utilização de produtos de elevado grau de pureza aumenta a eficiência e diminui os custos dos processos industriais (SANTACESARIA, 1980; ANTOS e FLINT, 1985; HEALTH, 1986).

Os processos de separação que se baseiam na adsorção seletiva são possíveis inicialmente através da comparação do diâmetro cinético das substâncias a serem separadas e o diâmetro do poro do adsorvente empregado na separação. Desse princípio utiliza-se o termo *peneira molecular*, pois os adsorventes irão promover a separação, a um nível molecular, como se fossem peneiras. Porém, as características dos poros de um adsorvente não é o único fator que influencia a eficiência dos processos de separação por essa via, mas serve de ponto de partida, sendo a primeira a ser considerada. Contudo, características como o calor de adsorção dos componentes individuais, a transferência de carga na superfície do adsorvente (SANTACESARIA, 1980), a afinidade entre o sorbente e o sorbato e os parâmetros de difusão (TARDITI e LOMBARDO, 2008) devem ser considerados para que o experimento atinja o sucesso na separação.

A Tabela 2 mostra algumas características dos isômeros do xileno consideradas pelos pesquisadores como importantes na investigação das metodologias de separação através da adsorção seletiva.

Tabela 2. Características dos isômeros do xileno.

Isômeros do xileno	Temperatura de ebulição T_e (°C)	Temperatura de fusão T_f (°C)	Diâmetro cinético k_c (nm)
<i>para</i> -xileno	138,3	13,4	0,58
<i>meta</i> -xileno	139,1	- 47,9	0,68
<i>orto</i> -xileno	144,4	- 25,2	0,68

Fonte: Adaptado de Santasesaria, 1998.

O diâmetro cinético do *para*-xileno por ser menor do que os dos outros dois isômeros, em adsorção, facilita a separação desta substância e sua obtenção com grau de pureza satisfatório.

Capítulo 3

Estado da Arte

3. ESTADO DA ARTE

O presente estado da arte será apresentado em dois momentos. O primeiro, serão mostrados os principais trabalhos que utilizaram a adsorção na separação dos isômeros do xileno; e o segundo momento, serão discutidos os trabalhos publicados relativos à modificação de argilas e sua hidrofobização.

3.1. Métodos de separação dos isômeros do xileno por adsorção

Um dos grandes desafios para os processos industriais voltados para a separação química de substâncias e a produção de matéria-prima para outras indústrias está no fracionamento da mistura dos isômeros do xileno e do etilbenzeno, nos seus isômeros puros, em especial o *p*-xileno, por sua maior importância industrial em relação às outras substâncias da mistura. Desde a década de quarenta (LAKE e MCDOWELL, 1948) há registro de trabalhos realizados com este propósito. Santacesaria (1980) abordou todos os métodos de separação existentes aplicados aos isômeros do xileno e os princípios em que eram baseados estes métodos. Dentre os métodos foram citados àqueles que utilizam a adsorção para promover a separação dos isômeros. Neste momento o autor atribui a Eberly e Fleck, como pioneiros na aplicação de técnicas adsorptivas na separação de isômeros do xileno, quando se utilizou peneiras moleculares com poros com diâmetros de 10 - 13 Å, com uma mistura em fase vapor. Rosback et al. (1981) realizaram estudos de separação de isômeros aromáticos utilizando faujasitas X e Y e modificaram seus sítios ativos empregando diferentes quantidades de óxido de bário e potássio. As faujasitas X foram modificadas com óxido de bário (22,1 %, 25,1 % e 31,5 %) e óxido de potássio (6,1%, 3,1% e 0,0%). Para a faujasita Y, empregaram apenas o óxido de potássio (15,8%). Com isso, foram sintetizados quatro adsorventes diferentes. A síntese realizada a partir da faujasita X com o óxido de bário (22,1%) e óxido de potássio (6,1%), após o tratamento, produziu o adsorvente que apresentou um bom desempenho usando o *p*-dietilbenzeno como dissolvente, pois os valores de seletividades foram superiores a 2,0. Em seguida, Antos e colaboradores (1985) também utilizaram zeólita do tipo X, mas ao invés de bário e potássio, utilizaram o cátion prata em seus sítios ativos, para separar o *o*-xileno dos seus isômeros. A seletividade do *o*-xileno em relação ao *p*-xileno foi de 1,81; em relação ao etilbenzeno foi de 1,71 e em relação ao *m*-xileno foi de 1,64. De acordo com os resultados de seletividade a metodologia empregada foi considerada eficiente para a separação do *o*-xileno de seus isômeros, apesar de alguns pesquisadores considerarem

seletividades com valores menores que dois, industrialmente não tão satisfatórios (ROSBACK, 1981).

Diferente dos trabalhos anteriores que utilizavam mais frequentemente zeólitas dos tipos X e Y na separação do xileno, um grupo de pesquisadores direcionou seus trabalhos para a investigação de zeólitas do tipo-MFI (BRZOSTOWSKA et al., 1981; NAMBA et al., 1984; YAN, 1989; BAERTSCH et al., 1996; GUO et al., 2000), em especial a ZSM-5 que é um material microporoso formado por átomos de silício e alumínio, cujos cristais estão em linha reta e seus canais sinusoidais de 0,55 nm de diâmetro interseccionam-se perpendicularmente. Guo et al (2000) realizaram a separação do *p*-xileno da mistura de compostos aromáticos com oito carbonos utilizando zeólita do tipo MFI, especificamente hidrofóbica, através de um procedimento denominado por eles como *estudos em equilíbrio estático*. A membrana utilizada foi do tipo H-MFI, com conteúdo de sílica e hidrofobicidade elevados. Através dos ensaios realizados foi possível concluir que a membrana de separação foi seletiva para *p*-xileno.

Zinnen et al (2000) utilizaram zeólitas beta para separar o *m*-xileno dos outros isômeros. Diferente das outras metodologias o *m*-xileno foi separado por não conseguir ser adsorvido na zeólita. Após a recuperação do *m*-xileno, o adsorvente foi separado utilizando-se como dissolvente o tolueno, ou o benzeno ou a mistura dos dois.

Com o passar dos anos vários trabalhos foram sendo desenvolvidos com o mesmo propósito e os ensaios experimentais diferiam em apenas pequenas partes. Hoje, no banco de literatura científica, disponível através do portal da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), no Brasil, relaciona mais de 1.400 trabalhos ligados às palavras “*adsorption + xylene*”. Desses, cerca de sessenta e sete artigos aplicam suas descobertas na separação dos isômeros do xileno e possuem esse objetivo já em seus títulos. Os trabalhos em sua grande maioria foram realizados com a mistura de isômeros em fase vapor e àqueles realizados nos últimos vinte anos, principalmente, utilizaram zeólitas (pó) e zeólitas suportadas (membranas). Os MOFs (Metal-organic frameworks) apareceram somente nos últimos anos.

A utilização de membranas para esta prática surgiu no fim da década de oitenta, início da década de noventa e de acordo com Jansen e Goker (1996). As membranas zeolíticas são constituídas por uma camada de zeólita que é preparada em cima de um suporte poroso e o principal desafio da síntese desses filmes zeolíticos é obtê-los sem defeito e com ótima permeabilidade.

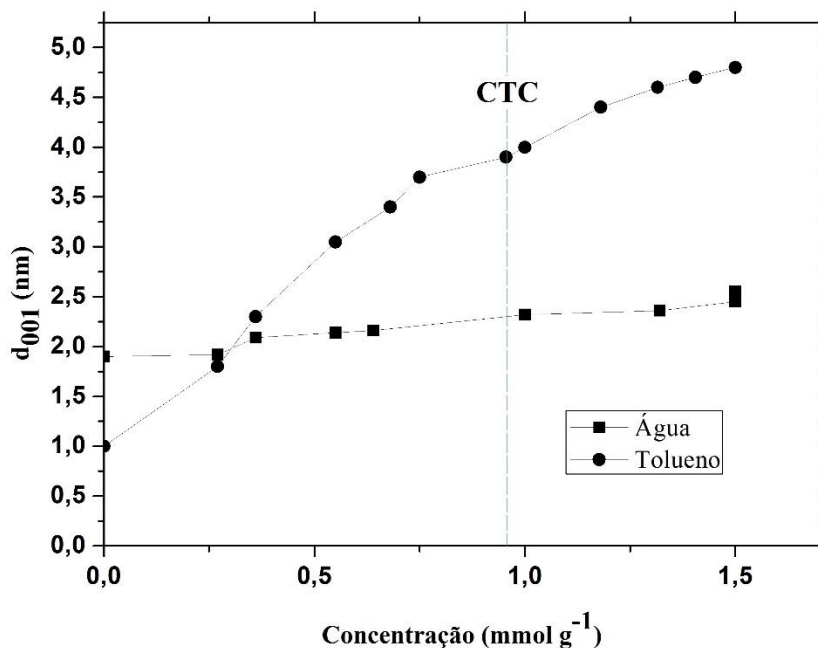
Com o grande avanço da engenharia de materiais, nos últimos dez anos alguns trabalhos foram desenvolvidos utilizando MOFs na separação dos isômeros do xileno. Os MOFs (*metal-organic frameworks*) são estruturas formadas por íons ou clusters de metais de transição unidos por ligantes orgânicos rígidos, gerando uma rede porosa estendida. Possuem alta área específica e baixa densidade (FERREIRA et al., 2013). O MIL-53 (ALAERTS et al., 2008; FINSY et al., 2009; MOREIRA et al., 2011a) e o MIL-47 (CASTILLO et al., 2009) já estão sendo muito estudados para investigar o comportamento de misturas de hidrocarbonetos C8 e o seu potencial para o fracionamento dessas. Outros materiais do mesmo tipo também foram utilizados para a realização de estudos similares (NICOLAU et al., 2009; WU et al., 2009; DENG et al., 2010; GU et al., 2010).

3.2. A utilização de tensoativos no preparo de argilas organofílicas

O presente estado da arte tem como objetivo apresentar de forma resumida os principais trabalhos científicos publicados nos últimos dez anos (2002 a 2013) em periódicos nacionais e internacionais, que tenham utilizado argilas organofílicas produzidas através da modificação por um tensoativo.

Patzkó e Dékány (1993) investigaram a adsorção do cloreto de hexadecilpiridina (HDPCL) em atapulgita (paligorskita) da Ucrânia; caulinita de Zettlitz; vermiculita de Urais; allevardita (rectorita) da Califórnia e montmorilonita de Mad na Hungria. A escolha dessas argilas minerais teve como objetivo avaliar o inchaço (ou expansão) desses materiais em relação a diferença da força de ligação existente nas intercadas das argilas, utilizando ensaios de adsorção com o tensoativo e, em um segundo momento, com o tolueno. Esses estudiosos avaliaram o excesso de adsorção específica do tensoativo em relação ao volume de água utilizado, a massa de argila e as concentrações inicial e final da solução. E constataram que a expansão intercada depende consideravelmente tanto da estrutura da argila mineral, como da natureza do cátion inorgânico trocável. A adsorção pode ser avaliada tanto nas camadas internas das argilas como na superfície. Como dentre as argilas estudadas existem aquelas que não se expandiram, nesses casos o fenômeno de adsorção só ocorreu na superfície. No espaço interlamelar de HDP-montmorillonita a adsorção de tolueno provoca sensível alteração na orientação das cadeias alquílicas. Este comportamento foi observado quando comparou-se os espaços basais da argila modificada com diferentes concentrações da solução de troca e sua expansão em água e em tolueno (Figura 20).

Figura 20. Espaço basal de HDP-montmorillonita com diferentes concentrações de HDPCl.

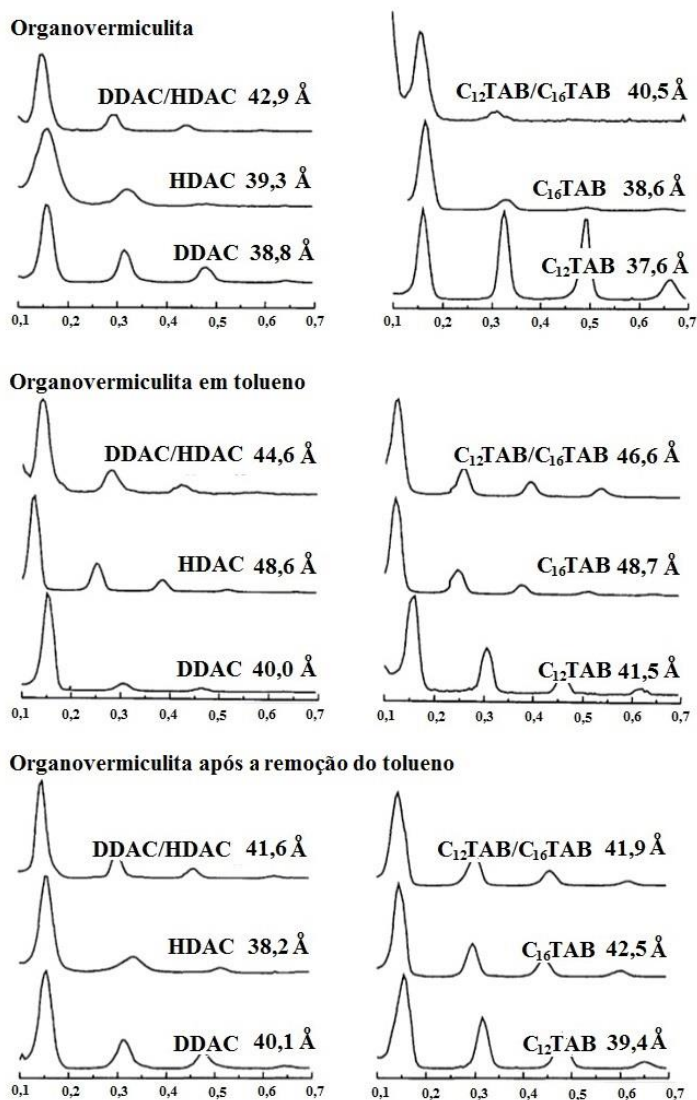


Fonte: adaptado de Patzkó e Dékány, 1993.

Através da análise do gráfico da Figura 20 esses pesquisadores observaram que ao se localizar entre as lamelas, o HDP⁺ desloca as moléculas de água, aumentando o valor do espaço basal (d). Após a concentração equivalente a capacidade de troca catiônica (CTC), quando a motmorillonita modificada está em água ou em tolueno, o espaço basal aumenta muito pouco. O espaço basal é maior em tolueno do que em água devido a mudança de orientação das cadeias alquílicas. A adsorção de pequenas quantidades de HDP⁺ cria uma monocamada de grupos alquílicos no espaço interlamelar, pois a diminuição do caráter hidrofílico aumentou a solvatação do tolueno que resultou em um aumento do espaço basal. A expansão máxima e a formação da estrutura em tolueno estão associadas ao desenvolvimento de uma estrutura de camada dupla. Esses estudos contribuíram para o conhecimento da estabilidade das organoargilas.

Becerro et al (1996) utilizaram vermiculitas intercaladas com os tensoativos catiônicos: cloreto de dodecilamônio (DDAC) e de hexadecilamônio (HDAC), brometo de dodecilamônio (C₁₂TAB) e de hexadeciltrimetilamônio (C₁₆TAB); para solubilizar tolueno na estrutura em bicamadas formadas pelos tensoativos no espaço interlamelar das vermiculitas. Os complexos intercalados aumentaram o espaço basal da vermiculita em diferentes graus quando imersos em tolueno (Figura 21).

Figura 21. Difratomogramas de vermiculita intercalada com tensoativos catiônicos.



Fonte: Becerro, 1996.

Através da análise da Figura 21, a diferença do espaço basal dos ensaios realizados com a argila: vermiculita com solução de tensoativo; organovermiculita em tolueno e organovermiculita após a remoção do tolueno; esses pesquisadores observaram que quando em tolueno, a organovermiculita sofre uma expansão por contra da introdução dos cátions orgânicos e sua então, afinidade química com o tolueno (hidrofobicidade). Após a remoção do tolueno, o espaço basal retoma quase que o mesmo valor da condição inicial. O fato do maior espaço basal acontecer através de uma mistura de dois tensoativos diferentes é atribuído a uma falta de ordem, ao se formar a estrutura organizada dos tensoativos e desta forma se localizar entre as lamelas.

Patakfalvi e Dékány (2001) realizaram experimentos com argila com o objetivo de investigar a interação desta com sistemas tensoativo/pentanol/água. Foram utilizados dois tipos de tensoativos: o brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) e o cloreto de hexadecilpiridina (HDPCl). Foram realizados estudos para avaliar a adsorção destes sistemas em montmorilonita. Assim como, foram determinadas as características estruturais das organoargilas (DRX) e as propriedades reológicas dos ensaios realizados. Então, considerando os resultados concluiu-se que a força motriz que provoca o inchaço máximo e a adsorção correspondente é o desenvolvimento de um sistema líquido cristalino de estrutura ordenada que se projeta no espaço interlamelar do silicato.

Williams-Daryn et al (2003) utilizando a técnica de difração de nêutron determinaram de forma independente da distribuição de cada um dos componentes na camada, detalhes da composição e estrutura sobre a região interlamelar dos complexos formados entre a vermiculita com os brometos n-alkila trimetilamônio e com tolueno.

Martynková et al (2007) estudaram as interações entre a vermiculita e os agentes orgânicos modificadores (tensoativos). Realizaram os ensaios experimentais ao mesmo tempo em que construíram um modelo com base nos resultados. Utilizaram uma vermiculita-Mg (Letovice – República Tcheca), cuja capacidade de troca catiônica (CTC) era de 144 meq/100g. Os tensoativos utilizados foram o cloreto de n-butilamonio ($C_{15}H_{12}ClN$ - BA), o cloreto de dodeciltrimetilamonio ($C_{15}H_{34}BrN$ - DTMA) e o brometo de dioctadecildimetilamonio ($C_{38}H_{80}BrN$ - DODA). Antes do preparo da organovermiculita, a vermiculita natural foi transformada em sódica. A concentração da solução de tensoativo utilizada variou conforme a massa molecular do tensoativo. Foram utilizados 8 mL de solução de tensoativo para 1 g de vermiculita. Através da análise de difração de raios X foi verificado que à medida que a cadeia do tensoativo aumentava o espaço basal e o arranjo dos tensoativos na intercamada da vermiculita era modificado. Com isso, esses pesquisadores verificaram o importante papel que o tamanho e a concentração dos sais de quaternário de amônio têm sobre a formação das organovermiculitas.

Riebe e Bunnenberg (2007) estudaram a influência da temperatura de pré-tratamento e da salinidade do meio na capacidade das organoargilas em adsorverem o iodo (aniônico). Foram utilizadas bentonita (Wyoming MX-80) com uma capacidade de troca catiônica de $0,76 \text{ molc kg}^{-1}$ e vermiculita (da Thermax, Áustria) com capacidade de troca catiônica de $1,62 \text{ molc kg}^{-1}$. Sempre baseando-se na capacidade de troca catiônica do material, estes pesquisadores utilizaram soluções de tensoativos com concentrações equivalentes à 200% da capacidade de troca catiônica. Foram utilizados os seguintes tensoativos: cloreto de

1-hexadecil-piridínio (HDPyCl); cloreto de benzetônio (BECI); cloreto de hexadecil-trimetilamônio (HDTMAC) e dibrometo de 1,12-dodecano-bispiridínio (BPyDDBr₂). As organoargilas produzidas apresentaram elevada estabilidade térmica; a adsorção do iodeto em vermiculita permanece elevada até a temperatura de 120 °C. Acima de 120°C, a vermiculita sofre alterações de cor que são reflexos das alterações estruturais do espaço interlamelar.

Zhou et al (2007a) estudou a estabilidade térmica (TG e DTA) de organoargilas modificadas por brometo de dimetildioctadecilamônio (DDOAB), caracterizou o material por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raio X (DRX) e testou sua aplicação na adsorção do p-nitrofenol. O estudo foi baseado na mudança de propriedades das organoargilas em relação a sua hidrofiliabilidade e hidrofobicidade, quando são modificadas por um composto orgânico. A argila utilizada neste trabalho foi a montmorilonita de cálcio (capacidade de troca catiônica - CTC = 90,8 meq/100g). Inicialmente eles obtiveram a argila na sua forma sódica através de uma solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃). O preparo da organoargila de DDOAB foi através de troca catiônica utilizando soluções cujas concentrações foram calculadas com base na capacidade de troca catiônica da argila (0,5.CTC; 1,5.CTC e 2,5.CTC). Constataram que as moléculas do tensoativo ficam retidas na superfície da argila até 400 °C, o que significa uma temperatura acima da temperatura de combustão desta molécula; que a adsorção do p-nitrofenol aumentou com a argila modificada; e, que a adsorção do p-nitrofenol depende da concentração da solução de tensoativo utilizada no preparo da organoargila, ou seja, do rearranjo das moléculas do tensoativo na intercamada.

Em 2008, Paiva e colaboradores escreveram um artigo de revisão sobre organoargilas, *organoclays*, no qual reuniram as principais pesquisas sobre o assunto. Dos trabalhos considerados para compor este artigo de revisão, mais de 98% utilizaram como argila a montmorillonita. Paiva escreveu sobre as propriedades das organoargilas, sobre o seu preparo e principais aplicações, tais informações são apresentadas nos aspectos teóricos.

Frost et al (2008) prepararam organoargilas utilizando uma série de tensoativos com uma, duas e três cadeias alquílicas. Os tensoativos utilizados foram o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), o brometo de dimetildioctadecilamônio (DDOAB) e o brometo de metiltriocadecilamônio (MTOAB). As organoargilas foram utilizadas na adsorção do p-nitrofenol e o procedimento utilizado no preparo das organoargilas foi o mesmo utilizado por Zhuo et al (2007b). Eles conseguiram concluir que o p-nitrofenol consegue deslocar o tensoativo intercalado e modificar a estrutura da organoargila e com isso confirmar a aplicação desta como sorvente para poluentes orgânicos.

Plachá et al (2008) prepararam três tipos de organovermiculitas para aplicá-las como adsorvente de compostos orgânicos não iônicos (naftaleno). A vermiculita utilizada foi de Letovice (República Checa) de capacidade de troca catiônica 144 cmol kg^{-1} . Os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios X e análise de carbono orgânico total (COT). A análise de carbono orgânico total foi utilizada para determinar a quantidade de material orgânico sorvido. As organovermiculitas foram preparadas utilizando soluções de brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) com concentrações de 50, 100 e 170% da capacidade de troca catiônica da vermiculita. A posição de naftaleno e do CTAB na região interlamelar foi estimada utilizando modelagem molecular teórica.

İşçi et al (2009) investigaram a influência da concentração do tensoativo nas propriedades reológicas e eletrocinéticas de dispersões de montmorilonita. Os tensoativos utilizados foram o brometo de octadeciltrimetilamônio (ODTABr) e o brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB). Inicialmente estes pesquisadores investigaram as propriedades reológicas e eletrocinéticas de dispersões de montmorilonita sódica em água. Em seguida, foram investigadas as mesmas propriedades para sistemas dispersos em soluções de tensoativo. Foram preparadas soluções dos tensoativos de concentrações que variaram de 10^{-5} a 10^{-2} mol/L. Além das propriedades reológicas e eletrocinéticas, foram realizadas análise de DRX para determinar o espaçamento basal das diferentes organoargilas produzidas. As organoargilas apresentaram propriedades reológicas, eletrocinéticas e espaçamento basal diferentes da argila sem tensoativo (montmorillonita-Na). Através das medidas do potencial Zeta (propriedade eletrocinética) estes pesquisadores puderam verificar que o tensoativo com dezesseis carbonos (HDTMAB) interage melhor com a superfície da argila (carregada negativamente) do que com dezoito carbonos (ODTABr). Mas, através da análise de difração de raios X verificou-se que este último se introduz melhor entre as camadas da argila do que o primeiro. As moléculas de um tensoativo catiônico interagem preferencialmente com os grupos polares contidos na superfície da montmorillonita. Com base em dados de difração de raios X, as moléculas do tensoativo ODTABr (C_{18}) conseguiram se introduzir melhor entre as camadas da argila e, conseqüentemente, estas organoargilas causaram uma resistência maior contra o fluxo. Esse fenômeno pode ser confirmado através da modificação das características reológicas e electrocinéticas apresentadas. Por fim, concluíram que o tensoativo brometo de octadeciltrimetialmônio (C_{18}) pode ser usado na produção de nanocompósito.

Em 2009, Chmielarz e colaboradores apresentaram a síntese e a caracterização de PCHs, do inglês, “*porous clay heterostructures*”, obtendo várias argilas modificadas (saponita, montmorillonita, vermiculita), bem como a comparação de seu desempenho no

processo catalítico DeNO_x (redução seletiva de óxido de nitrogênio com amônia). Os melhores resultados foram obtidos para a amostra com base vermiculita (PCH-Verm). A alta atividade catalítica desta amostra foi atribuída ao alto teor de ferro e titânio, que são impurezas naturais da vermiculita. A deposição de metais de transição (Cu, Fe) sobre as PCHs aumentou significativamente a sua atividade catalítica. Os catalisadores PCHs não foram desativados ou apenas ligeiramente desativados pelo vapor de água e SO₂.

Yu et al (2010) basearam seus estudos na modificação da vermiculita com o brometo de hexadeciltrimetilaônio (HDTMA). A partir desse material eles obtiveram dados para avaliar a cinética e a isoterma de adsorção de um corante aniônico (o vermelho congo) e também a relação entre a posição do tensoativo com a capacidade de adsorção. Através de técnicas de caracterização e análise (IVTF, DRX, MET, UV-Vis) eles comprovaram que a capacidade de adsorção da organovermiculita é bem maior (até 73 vezes) do que a vermiculita natural. Os estudos cinéticos apresentaram um modelo de pseudo-segunda ordem e os cálculos dos parâmetros termodinâmicos demonstraram que o processo é endotérmico e espontâneo. A organovermiculita produzida pode ser utilizada com sucesso no tratamento de águas residuais.

Zhang et al (2012) investigaram o efeito de organovermiculitas na morfologia e propriedades do betumem. As propriedades físicas investigadas foram as seguintes: penetração, ponto de “softening”, ductilidade e viscosidade. Os tensoativos utilizados foram o brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) e o cloreto de octadecildimetilbenzilamonio (ODBA), ambos catiônicos. A vermiculita utilizada possuía um tamanho de partícula de 300 mesh. E, o espaço interlamelar determinado por análise por difração de raios X foi de 5,28 nm para a vermiculita com CTAB e 5,33 para a vermiculita com o ODBA. A vermiculita natural tinha uma distância interlamelar de 1,42 nm. A principal conclusão sobre os resultados obtidos foi a relação direta entre o agente modificador nas propriedades do betumem.

Fernández et al (2013) obteve vermiculitas modificadas e investigou o efeito dessa modificação na microestrutura e estabilidade térmica. A modificação foi avaliada em relação a quantidade de organovermiculita adicionada ao ácido poli-L-lático.

A Tabela 3 contém um resumo das informações contidas nos diversos artigos consultados neste estado da arte sobre argila, o agente modificador da argila, as aplicações e a referência do trabalho.

Tabela 3. Resumo de informações sobre a produção de organoargilas: tipo de argilas; os agentes modificadores e as aplicações.

Argila	Agente modificador	Aplicação	Referência
Atapulgita (paligorskita); Vermiculita; Alevardita (rectorita) Montmorilonita	Cloreto de hexadecilpiridina (HDPCI)	Não apresentada	Patzkó e Dékány (1993)
Vermiculita Montmorilonita	Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTABr) e o cloreto de hexadecilpiridina (HDPCI)	Não apresentada	Patakfalvi e Dékány (2001)
Montmorilonita	Brometo de hexadeciltrimetilamonio	Não apresentada	He et al (2006)
Montmorilonita – Ca	Dimetildioctadecilamônio (DDOAB)	Adsorção de p-nitrofenol	Zhou et al (2007a)
Montmorilonita – Ca	Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA)	Adsorção do p-nitrofenol	Zhou et al (2007b)
Vermiculita -Mg	Cloreto de n-butilamonio (BA); Cloreto de dodeciltrimetilamonio (DTMA) e o Brometo de dioctadecildimetilamonio (DODA)	Não apresentada	Martynková et al (2007)
Bentonita	Brometo de dodeciltrimetilamonio	Adsorção do corante Azul reativo 19	Özcan et al (2007)
Bentonita Vermiculita	Cloreto de 1-hexadecil-piridínio (HDPyCl); Cloreto de benzetônio (BECl); Cloreto de hexadecil-trimetilamônio (HDTMACl) e Dibrometo de 1,12-dodecano-bispiridinio (BPyDDBr2)	Adsorção de iodo radioativo	Riebe e Bunnenberg (2007)
Montmorilonita	Brometo de octadeciltrimetilamonio (ODTMA); Brometo de dimetildiocta-	Não apresentada	Xi et al (2007)

	decilamonio (DMDOA); Brometo de trioctadecilmetilamonio (TOMA)		
Montmorilonita – Ca	Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA)	Adsorção do p-nitrofenol	Zhou et al (2008)
Montmorilonita	Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMAB ou HDTABr), Brometo de dimetildioctadeci-lamônio (DDOAB), e Brometo de metiltrioctadecilamônio (MTOAB).	Adsorção do p-nitrofenol	Frost et al (2008)
Montmorilonita – Na	Brometo de dimetildioctadecilamônio (DDOAB); Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMAB); Brometo de metiltrioctadecilamônio (MTOAB)	Remoção de fenol em sistemas aquosos	Liu et al (2008)
Montmorilonita	Betaína de cocoamidopropil	Não apresentada	MacLauchlin e Thomas (2008)
Vermiculita	Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA)	Adsorvente de compostos orgânicos – naftaleno.	Plachá et al (2008)
Bentonita	Brometo de cetiltrimetilamonio	Separação de smectita	Venugopal e Rajamathi (2008)
Montmorilonita	Brometo de octadeciltrimetilamônio (ODTABr) e o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMAB ou HDTABr)	Não apresentado	İşçi et al (2009)
Vermiculita	Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA).	Adsorção de um corante aniônico (o vermelho congo)	Yu et al (2010)
Vermiculita	Brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) e Cloreto de octadecildimetilbenzilamonio (ODBA)	Não apresentada	Zhang et al (2012)

Vermiculita	Trimetilclorosilano em meio ácido; Brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB)	Remoção de dietilftalato de água	Yu et al (2012)
Vermiculita	Cloreto de oleil bis(2-hidroxietil) metilamônio	Estuda o efeito da modificação na microestrutura e estabilidade térmica.	Fernandéz et al (2013)

De acordo com os trabalhos publicados e citados neste estado da arte, os tensoativos utilizados neste trabalho já foram utilizados na obtenção de organoargilas. Porém, em nenhum dos trabalhos houve a utilização de microemulsão para a obtenção de organovermiculitas e por isso não existe também a sua aplicação na separação dos isômeros do xileno.

Capítulo 4

Metodología Experimental

4. METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia experimental utilizada no desenvolvimento desta pesquisa científica. Esta inclui uma lista com os reagentes e equipamentos utilizados e a descrição dos procedimentos baseados em artigos científicos.

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados eram de padrão analítico (P.A.), exceto o óleo de côco (produção regional), matéria-prima principal para a obtenção do óleo de côco saponificado. A argila utilizada, a vermiculita foi obtida em Santa Luzia (PB). Na Tabela 4 estão listados os reagentes com os seus respectivos graus de pureza e origem.

Tabela 4. Reagentes.

Reagentes	Fabricante	Pureza (%)
Acetato de amônio	Vetec	99
Acetato de sódio	Vetec	99
Ácido clorídrico	Vetec	36,5-38
Butan-1-ol	Vetec	99,5
Brometo de cetiltrimetilamônio (C ₁₆ TAB)	Êxodo científica	99
Cloreto de Sódio	Synth	99
Decano	Acros Organics	≥ 99
Dodecilamina	Sigma	99
Etanol	Vetec	99,5
Fenofaleína	Synth	99
n-Hexano	Sigma-Aldrich	≥ 98
Hidróxido de sódio	CRQ	97
Meta-xileno	Sigma-Aldrich	99
Óleo de coco (comercial)	-	-
Orto-xileno	Sigma-Aldrich	≥ 98
Peróxido de hidrogênio	Vetec	>30
Sulfato de sódio anidro	Êxodo Científica	99
Tween 20	Sigma Aldrich	>40
UNT L80	Oxiteno	não informado
Uréia	Vetec	não informado

Fonte: autor.

4.2. Equipamentos

- ✓ Agitador Mecânico (Fisaton – Mod. 752)
- ✓ Balança Analítica (Precisa Mod. 240A)
- ✓ Banho termostático Dubnoff (modelo 053 - Tecnal)
- ✓ Centrífuga (Quimis Q – 222T28)
- ✓ Cromatógrafo à gás (CG-MS – VARIAN – Modelo: 3800/2200)
- ✓ Difrátômetro de Raios-X (Shimadzu - Modelo: XRD-7000)
- ✓ Equipamento para ponto de fusão (modelo MQAPF-301-Microquímica Ltda.);
- ✓ Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Varian – SpectrAA – 10Plus)
- ✓ Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (Modelo XRF – 1800 - Marca Shimadzu)
- ✓ Infravermelho (modelo 16FPC-Espectrômetro Perkin Elmer);
- ✓ Manta de Aquecimento (Quimis Mod. Q – 321.25)
- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura (Philips – Modelo: XL-30 ESEM)
- ✓ Purificador de Água (US Filter Mod. UHQ – OS – MK3)
- ✓ Zeta Plus (Zeta Potential Analyzer – BIC – Brookhaven Instruments Corporation)
- ✓ Nanotrak (Microtrac – Modelo: 252).
- ✓ Termobalança (TA Instruments - DSC-TGA Standard – Modelo: SDT Q600 V20.9)

4.3. Síntese de tensoativo

Na realização dos ensaios foram utilizados cinco tensoativos diferentes: o álcool laurílico etoxilado 8 EO (UNT L80); o monolaurato de sorbitanoetoxilado 20 EO (TWEEN 20); o brometo de cetiltrimetilamonio (C₁₆TAB), o cloreto de dodecilamônio (DDAC) e o óleo de côco saponificado (OCS), dos quais estes dois últimos foram sintetizados em laboratório e os demais obtidos comercialmente.

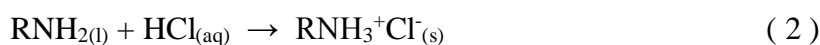
4.3.1. Óleo de côco saponificado (OCS)

O óleo de côco saponificado ou sabão de côco foi obtido através da reação de saponificação do óleo de côco. O procedimento utilizado foi adaptado do procedimento descrito por Moura (2002) e resumido a seguir:

Em um balão de fundo redondo foi produzida uma mistura composta por 200 g de óleo de côco; 16 g de hidróxido de sódio (NaOH), previamente dissolvido em 20 mL de água; e, 300 mL de álcool etílico. O balão contendo a mistura reacional foi acoplado à um sistema de refluxo e manta aquecedora, no qual permaneceu por duas horas. Em seguida, o produto da reação foi depositado em um becker, e este, colocado sobre uma chapa aquecedora para promover a evaporação do álcool etílico, até a formação de uma pasta. Por fim, esta pasta foi colocada em estufa a 40 °C por 24 horas, até a obtenção do sólido (OCS), que foi macerado.

4.3.2. Cloreto de dodecilamônio (DDAC)

A preparação do sal de amônio foi realizada segundo a reação da amina primária, dodecilamina (DDA), com o ácido inorgânico, HCl (37%), gerando o produto cloreto de dodecilamônio (DDAC), de acordo com a reação química:



onde R corresponde a um grupo alquila com 12 carbonos.

A síntese foi iniciada quando a solução do ácido clorídrico (37%), com o auxílio de um funil de separação, foi adicionada, aos poucos e de forma contínua, à uma mistura de dodecilamina (16 mL) e álcool etílico (20 mL) (B). Após saturação do meio, houve a formação de um precipitado branco (DDAC). O precipitado foi filtrado à vácuo, lavado com álcool etílico e seco em dessecador sob vácuo.

O cloreto de dodecilamônio foi purificado por recristalização em álcool etílico e lavado com água destilada gelada. Foram realizadas análises de caracterização do tensoativo através da determinação do ponto de fusão e espectro na região do infravermelho.

4.4. Obtenção e preparo da vermiculita

4.4.1. Purificação da vermiculita

Foi utilizada uma vermiculita bruta (ou natural), obtida no Estado da Paraíba, no município de Santa Luzia. Como a forma utilizada não foi a comercial, optou-se em fazer

inicialmente uma purificação para a eliminação da matéria orgânica. Para isso, foram pesados 200 g da argila e adicionada água deionizada o equivalente a duas vezes o volume de argila. A mistura foi agitada e centrifugada para separar o sólido do sobrenadante. A argila foi seca a temperatura ambiente por dois dias. Em seguida, foi adicionada uma solução tampão de acetato de sódio/ácido acético (pH=5), em quantidade correspondente a duas vezes o volume ocupado pela argila, e 120 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Esta mistura foi mantida sob agitação a uma temperatura de 40 °C, por 36 horas. Após este tempo a mistura foi centrifugada e a parte líquida foi descartada, o sólido foi lavado três vezes com água deionizada seguido de centrifugação e secagem (ALMEIDA, 2008).

4.4.2. Obtenção da vermiculita sódica

Como fonte de sódio foi utilizada uma solução 1 mol/L de cloreto de sódio. O volume de solução utilizada foi equivalente à duas vezes o volume da vermiculita. A mistura foi mantida sob a temperatura de 40 °C durante 7 horas. Em seguida, foi centrifugada para a obtenção da argila. Este procedimento foi repetido três vezes. Por fim, a vermiculita foi lavada com água deionizada, centrifugada e seca à temperatura ambiente (ALMEIDA, 2008).

4.4.3. Separação granulométrica da vermiculita - Peneiração

O método de peneiração para separação granulométrica é muito utilizado na separação de sólidos. Apesar da vermiculita utilizada, visualmente, ser um sólido com grãos maiores, em se tratando de uma argila, esse método não é o mais indicado. Contudo, como o objetivo do trabalho é aplicar o material para fins industriais optou-se por um método de separação que é relativamente simples e a utilização de uma fração de vermiculita compatível para a aplicação.

A análise granulométrica da vermiculita foi realizada após a obtenção de sua forma sódica, utilizando um sistema de peneiras do tipo “Tyler”. Foram tomadas amostras de 1,1 Kg de vermiculita e fez-se passar por peneiras cuja abertura de malha variou de 8 a 150 mesh. A quantidade retida em cada peneira foi determinada por pesagem.

O equipamento utilizado na peneiração foi um agitador com capacidade para acoplar até oito peneiras. O material foi classificado por tamanho de grão de acordo com a retenção pelas peneiras. A vermiculita foi peneirada utilizando-se cinco peneiras cujas características são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Conjunto de peneiras tipo “Tyler” utilizadas e seu equivalente em milímetros.

Abertura das peneiras	
Mesh	mm
8	2,38
20	0,853
35	0,422
48	0,297
150	0,104

Fonte: autor.

4.4.4. Obtenção da vermiculita modificada por tensoativo em solução

O procedimento utilizado na obtenção da vermiculita modificada por tensoativo foi adaptado de Martynková et al (2007). Foram preparadas soluções de tensoativos, cujas concentrações variaram de acordo com o tensoativo utilizado (Apêndice 1). No tensoativo de menor massa molar utilizou-se concentrações maiores do que naquele de maior massa molar. Não foi utilizada nenhuma concentração de referência já que se trabalhou com cinco tensoativos diferentes. Por isso, a faixa de concentração das soluções foi de 10^{-4} a 10^{-1} mol L⁻¹. Para cada ensaio foram utilizados 2g de vermiculita, aproximadamente. A argila foi colocada em erlenmeyer de 250 mL, adicionados 100 mL da solução de tensoativo e então a mistura foi agitada por 24 horas, à 55 °C. Em seguida, foi centrifugada por 40 minutos, à 3000 rpm e seca em estufa à 40 °C até massa constante.

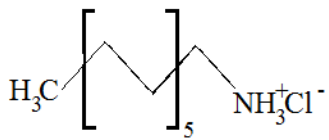


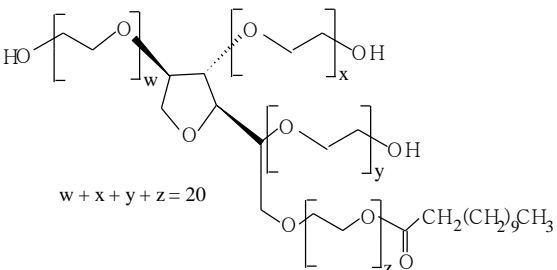
A quantidade de tensoativo utilizada nos ensaios foi determinada pela Equação 3.

$$f = \frac{M_{\text{cátion}}}{CTC \cdot M_{\text{argila}} \cdot M_{\text{m}_{\text{cátion}}} \cdot Z} \quad (3)$$

Foi utilizado um valor médio da CTC (capacidade de troca catiônica) determinada e descrita no item 4.5.1. O valor considerado para a realização dos cálculos das concentrações das soluções foi de 172 meq/g. As concentrações obtidas e utilizadas nos ensaios estão contidas no Apêndice 1. Na Equação 3, f (adimensional) é a fração da CTC satisfeita para o tensoativo (cátion orgânico), $M_{\text{cátion}}$ é a massa do tensoativo (em gramas), CTC da argila (em mequiv/100 g de argila), M_{argila} é a massa de argila utilizada (em gramas); M_{m} é a massa molar do tensoativo (em g/mol) e Z é o mol da carga por equivalente (mol/equiv) (YU et al, 2010).

Foram utilizados cinco tensoativos diferentes: o álcool laurílico etoxilado 8 EO (UNT L80); o monolaurato de sorbitan etoxilado 20 EO (TWEEN 20); o brometo de cetiltrimetilamonio ($C_{16}TAB$), o cloreto de dodecilamônio (DDAC) e o óleo de côco saponificado (OCS). Para cada tensoativo foram realizados no mínimo oito ensaios. A Tabela 6 mostra a fórmula estrutural dos tensoativos e seus respectivos valores da concentração micelar crítica (c.m.c.).

Tabela 6. Tensoativos utilizados: fórmula, valores da concentração micelar crítica e do balanço hidrofílico lipofílico (HBL).

Tensoativo	c.m.c (mol.L ⁻¹)	HBL	Fórmula
DDAC	$1,6 \times 10^{-2}$	-	 (1)
$C_{16}TAB$	$3,78 \times 10^{-3}$	10	 (2)
OCS	$7,28 \times 10^{-3}$	-	-
UNT L80	$9,1 \times 10^{-4}$	12,9	 (3)
Tween 20	$0,05 \times 10^{-3}$	16,6	 (4)

Fonte: autor (MOURA, 2002¹; BHAGWAT et al., 2002²; SOARES, 2002³; MAHMOOD et al., 2013⁴)

Para os tensoativos DDAC e C₁₆TAB também foram utilizadas soluções em concentração abaixo da c.m.c.

4.4.5. Utilização de medidas de tensão superficial na obtenção da vermiculita organofílica através de solução de tensoativo.

Este estudo foi realizado com objetivo de monitorar a modificação da vermiculita pelo tensoativo através de medidas de tensão superficial. Baseado no princípio de que o tensoativo ao entrar em contato com a argila pode se localizar entre as lamelas ou na superfície. Neste estudo foi avaliado quanto de tensoativo interage com a vermiculita, através de medidas de tensão superficial da solução de tensoativo antes e depois dos ensaios.

4.4.6. Obtenção da vermiculita modificada por microemulsão

Para a obtenção de vermiculita modificada por microemulsão foi necessária a obtenção do diagrama de fase para o sistema estudado. Após o conhecimento da região de microemulsão, a composição preferida da mistura para a modificação da argila foi a próxima do vértice da fase água, onde é maior a probabilidade de ocorrer micelas diretas.

4.4.6.1. Obtenção do diagrama de fase do sistema DDAC/n-butanol/Hexano/Água

Na construção do diagrama de fases foram utilizados os seguintes componentes: cloreto de dodecilamônio (tensoativo); n-butanol (cotensoativo); hexano (fase orgânica) e água (fase aquosa). A relação mássica entre o cotensoativo e o tensoativo, chamada razão C/T, foi de 0,5. Apesar de não ter sido realizado um estudo específico para a escolha da razão C/T, a razão C/T=0,5 foi escolhida por proporcionar, em grande parte dos trabalhos desenvolvidos, uma boa região de microemulsão. As regiões presentes no diagrama foram determinadas por titulação mássica e pesagem, após mudança de aspecto da mistura. Este procedimento foi auxiliado por centrifugação para possibilitar a classificação das regiões de acordo com o proposto por Winsor (MOURA, 2002).

4.4.6.2. Caracterização físico-química da microemulsão

4.4.6.2.1. Diâmetro de partícula

A determinação do tamanho médio das micelas e a distribuição de agregados dos sistemas microemulsionados (μE) foi obtida utilizando o equipamento Nanotracs (Microtracs – Modelo: 252). A técnica analítica utilizada possui as seguintes características:

Tecnologia de análise de espectro, com avançadas trocas de efeito Doppler para produzir uma distribuição de volume de tamanhos de partícula. Os espectros de tamanhos de partícula provem como uma distribuição de tamanho de partícula de volume (massa) em porcentagem e intensidade de luz. Usa um feixe de referência e óticas de backscatter (refletância) para assegurar o mínimo de luz penetrando na amostra. O espalhamento de luz coletado sofre alteração de frequência com o mínimo de penetração na amostra e evita efeitos de múltiplo espalhamento. O espalhamento de luz ocasionado pela movimentação das partículas é mesclado com parte da luz do laser original que é refletida utilizando uma sonda de 180 graus. A luz combinada passa através de um cabo de fibra óptica para um único detector, o software e um sistema eletrônico avançado analisam os sinais para calcular a alteração de efeito Doppler que correspondem ao tamanho de partícula (<http://www.microtracs.com/laser-diffraction-systems-for-particle-size-measurement>).

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.4.6.3. Preparo da vermiculita utilizando microemulsão como agente modificador

Para preparar a vermiculita utilizando microemulsão, inicialmente foram pesados 50g de uma mistura de n-butanol/DDAC (10%); hexano (2%) e água (88%). Em seguida, a microemulsão foi aquecida à 40°C e adicionada à vermiculita. A mistura resultante ficou sob agitação por 24 horas. Após esse período, centrifugou-se a mistura resultante e secou-se a 60°C em estufa até massa constante (**Procedimento 1**). De outra forma (**Procedimento 2**), deixou-se metade da quantidade de água por 24 horas em contato com a vermiculita e, após

esse tempo, a outra parte da água e os outros componentes da microemulsão foram misturados e adicionados à esta mistura inicial. Em seguida, o procedimento foi o mesmo utilizado no procedimento 1.

4.4.7. Caracterização da vermiculita

A caracterização da vermiculita foi realizada através da determinação da troca catiônica (CTC) e análises de DRX, FRX, MEV e TG.

4.4.7.1. Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

A determinação da CTC da vermiculita foi realizada conforme descrito por Bertella (2008): à 1 g de vermiculita foram adicionados 100 mL de solução de acetato de sódio (1 mol/L). Esta mistura foi deixada sob refluxo, agitação e aquecimento (80 °C) por 16 h. Após esse processo, a mistura foi filtrada; a vermiculita lavada com água deionizada e seca em estufa (50 °C). Depois de seca, a argila foi pesada e submetida à saturação com 50 mL de acetato de amônio (1 mol/L), sob refluxo, agitação e aquecimento (80 °C) durante 2 horas. A mistura foi filtrada e a solução final analisada por espectroscopia de absorção atômica (AA) para detectar a quantidade de sódio trocado. A amostra foi novamente seca e pesada. Esse último processo foi realizado mais 4 vezes, totalizando 5 trocas com acetato de amônio e posteriormente calculada a CTC (BERTELLA et al, 2008).

4.4.7.2. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca PHILLIPS, modelo XL-30 - ESEM. As amostras foram fixadas em folha de carbono recobertas com ouro. As análises foram realizadas no NUPPRAR - Núcleo de Processamento Primário e Reúso de Água Produzida e Resíduos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Foram obtidas micrografias com aumento de 50X a 2000X para cada amostra.

4.4.7.3. Análise termogravimétrica (TG)

As análises de TG foram realizadas no Instituto de Química da UFRN. O equipamento foi um analisador termogravimétrico, modelo: SDTQ600 da TA Instruments. As condições de ensaio foram as seguintes:

- Tipo de cadinho: Alumina;
- Atmosfera: Nitrogênio;
- Vazão do gás de purga: 50mL/min;
- Razão de aquecimento: 20°C/min;
- Temperatura final: 1100°C.

4.4.7.4. *Difração de Raios-X (DRX)*

Esta técnica de análise foi utilizada para obter informações sobre as mudanças estruturais da vermiculita, por exemplo, a distância interlamelar. As análises foram realizadas no NUPPRAR, em um Difratorômetro da Shimadzu, modelo XRD-7000, a uma tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação de cobre (K- α).

4.4.7.5. *Fluorescência de Raios-X (FRX)*

A fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para obter a composição química da vermiculita. As análises foram realizadas no NUPPRAR, em um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, Modelo XRF – 1800 – Marca: Shimadzu.

4.4.7.6. *Avaliação do potencial de troca de cátions orgânicos e estudo cinético*

Com o objetivo de verificar quanto de sódio migra da vermiculita para a solução, quando o íon de troca é um cátion orgânico, com o auxílio da técnica de absorção atômica (AA), para determinar a concentração de sódio, foram feitos ensaios similares aos realizados para determinar a CTC, porém no lugar da solução de acetato de amônia foram utilizadas soluções de DDAC (cloreto de dodecilamônio).

Os ensaios foram realizados em função do tempo e as medidas de tensão superficial foram obtidas para avaliar a evolução da troca. A massa de sódio por grama de vermiculita foi obtida considerando o volume total da solução de troca (50 mL).

A cinética de troca catiônica do tensoativo DDAC com a vermiculita foi investigada utilizando 1 g de vermiculita e 100 mL da solução de DDAC na concentração de $2,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Antes do contato com a argila a tensão superficial da solução era de 27,8

dynas/cm. A Tabela 7 apresenta os modelos cinéticos considerados neste estudo e as respectivas equações que descrevem cada um.

Tabela 7. Modelos cinéticos para a descrição da organofilização por DDAC.

Modelo	Equações
Pseudo-primeira-ordem	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t$ (4)
Pseudo-segunda-ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (5)

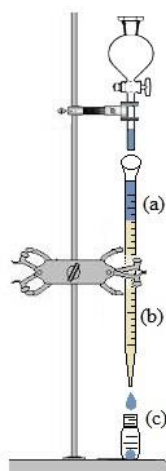
Fonte: adaptada de YU (2010).

Nas equações da Tabela 7, k_1 e k_2 são as constantes de velocidade dos modelos de *pseudo-primeira-ordem* e *pseudo-segunda-ordem*, respectivamente; t é o tempo em minutos e q_e e q_t são as quantidades de sódio, em mg g^{-1} , no equilíbrio e no tempo (t).

4.5. Ensaio de separação de isômeros de xileno em coluna

Os ensaios em coluna foram realizados visando obter a separação de uma mistura binária de isômeros do xileno, *o*-xileno e *m*-xileno, para avaliar o potencial da organovermiculita para esta aplicação. Os estudos foram conduzidos a temperatura ambiente (27°C) utilizando-se uma determinada massa de vermiculita empacotada em colunas de vidro. A mistura de isômeros foi previamente obtida e percolada através da coluna. Os ensaios eram concluídos quando todo o volume era coletado. O sistema utilizado é mostrado na Figura 22.

Figura 22. Aparato experimental para realização de ensaios em coluna.



Fonte: Autor

A Figura 22 representa o aparato experimental utilizado para o desenvolvimento dos ensaios em colunas. Essas eram preparadas introduzindo uma massa conhecida de organovermiculita (b), em seguida a mistura de isômeros foi adicionada ao topo da coluna (a) e, por gravidade, a mistura percolante foi coletada na extremidade inferior através de um frasco (c). Por fim, foi realizada análise cromatográfica.

4.5.1. Método analítico em cromatografia gasosa

O método de análise para a determinação da eficiência da separação dos isômeros foi a cromatografia gasosa. O equipamento utilizado foi um CG-MS, modelo 3800/2200, da VARIAN. A coluna cromatográfica utilizada continha 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano (CP-Sil 8 CD – VARIAN). O método de análise tinha as seguintes características:

- Detector: FID;
- Temperatura do detector: 250 °C;
- Temperatura do injetor: 230 °C;
- Temperatura do forno: 40°C (1 min) – 200 °C (8 °C/min – 2 min);
- Gás de arraste: Hélio (99,99%);
- Comprimento da coluna: 30 metros.
- Injeção: split/splitless (1:100)

Para utilizar este procedimento cromatográfico como método investigativo de análise, foi construído uma curva de calibração utilizando um padrão interno. O padrão interno é uma substância adicionada à amostra contendo o componente cuja massa se pretende determinar de forma que nunca interfira na análise. Neste trabalho, o padrão interno utilizado foi o decano ($C_{10}H_{22}$) e a amostra a ser analisada continha a mistura dos isômeros do xileno. Cromatografando-se a amostra obtém-se a área da amostra (A_a) e a área do padrão interno (A_{pi}) e calcula-se a razão entre elas (A_a/A_{pi}). Obtendo-se esse valor, a interpolação do gráfico de calibração permite encontrar a razão das massas da amostra (m_a) e do padrão interno (m_{pi}). Multiplicando-se esse valor (m_a/m_{pi}) pela massa conhecida do padrão interno, obtém-se o valor da massa do componente em questão, ou seja:

$$m_a = \frac{m_a}{m_{pi}} \times m_{pi} \quad (6)$$

Este procedimento foi extremamente útil, especialmente pelo fato de independer de pequenas mudanças em variáveis experimentais, como temperatura da coluna, fluxo do gás de arraste e tamanho da amostra (LANÇAS, 2004).

4.5.2. Planejamento e otimização de experimentos

Planejar um experimento, segundo a estatística, significa retirar do objeto de estudo a maior quantidade de informações úteis, realizando um número mínimo de experimentos. Otimizar um experimento é obter um resultado conclusivo diante de grande quantidade de informação (BARROS NETO, 2001). Planejar um experimento talvez seja a atividade estatística mais importante e deve ser feita de forma que seja capaz de fornecer a informação que se procura a partir da seleção dos fatores importantes. Neste trabalho foi realizada uma análise estatística para avaliar a interação entre os isômeros do xileno (*orto*-xileno e *meta*-xileno) e a vermiculita modificada por microemulsão.

O planejamento fatorial com dois níveis é o planejamento mais simples, mas mesmo assim através dele pode-se avaliar de forma eficiente o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta. O planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, além de avaliar os efeitos varre três níveis de cada fator, permitindo constatar se existe ou não falta de ajuste para um modelo linear.

O planejamento fatorial aqui proposto utiliza a vermiculita modificada por microemulsão e avalia se a quantidade de vermiculita utilizada nos ensaios (1; 1,5 e 2 gramas) e a concentração da amostra (mistura dos isômeros *o*-xileno e *m*-xileno) influenciam na separação dos isômeros da mistura. Foram realizados dois planejamentos fatoriais 2^2 com triplicata no ponto central, para obter as condições ótimas de interação entre:

- Planejamento 1: a vermiculita modificada por solução de DDAC (0,055 mol.L⁻¹), a quantidade de vermiculita e a concentração da mistura de isômeros.
- Planejamento 2: a vermiculita modificada por microemulsão - n-butanol/DDAC (10%), n-hexano (2%) e água deionizada (88%); a quantidade de vermiculita e a concentração da mistura de isômeros.

A Tabela 8 contém os níveis e os fatores do planejamento 2^2 com ponto central, tanto para o *planejamento 1* quanto para o *planejamento 2*.

Tabela 8. Níveis de um planejamento 2^2 com ponto central.

Fatores	Níveis		
	(-)	(0)	(+)
Concentração (%)	33,33 (<i>o-xil</i>): 66,67 (<i>m-xil</i>)	50 (<i>o-xil</i>): 50 (<i>m-xil</i>)	66,67 (<i>o-xil</i>): 33,33 (<i>m-xil</i>)
Massa de vermiculita (g)	1,0	1,5	2,0

Fonte: autor.

A matriz do planejamento 2^2 com o ponto central para os *planejamentos 1 e 2* é mostrada na Tabela 9. Os valores de x_1 e x_2 representam os fatores codificados.

Tabela 9. Matriz do planejamento 2^2 com o ponto central dispostos na ordem padrão, com coeficientes de contraste e fatores codificados.

Ensaio	Massa de vermiculita (g)	Concentração de <i>o-xileno</i> (%)	x_1	x_2	$x_1 x_2$
1	1	33,33	-	-	+
2	1	66,67	+	-	-
3	2	33,33	-	+	-
4	2	66,67	+	+	+
5	1,5	50	0	0	0
6	1,5	50	0	0	0
7	1,5	50	0	0	0

Fonte: autor.

No fim do delineamento estatístico, com o auxílio do software *Statistic 7.0*, foram calculados os efeitos, realizada a estimativa do erro e proposto um modelo.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos nos experimentos realizados, para os quais serão feitas discussões sobre os resultados de acordo com os aspectos teóricos (segundo capítulo) e artigos sobre o assunto. Inicialmente, serão apresentadas as características dos reagentes produzidos e utilizados no desenvolvimento da pesquisa. Em seguida, apresentados os estudos para confirmar a modificação efetiva da vermiculita, seja por meio de uma solução de tensoativo ou por microemulsão. E, por fim, serão mostrados os ensaios que avaliaram a aplicação do novo material produzido na separação dos isômeros do xileno.

5.1. Obtenção dos tensoativos

Foram sintetizados dois tipos de tensoativos em laboratório: o óleo de côco saponificado (OCS), um tensoativo aniônico, e o cloreto de dodecilamônio (DDAC), um tensoativo catiônico. Para caracterizá-los foram obtidos os pontos de fusão, espectros na região do infravermelho.

5.1.1. Óleo de côco saponificado (OCS)

O tensoativo OCS foi obtido a partir do óleo de côco, material constituído quase que em 49% de ácido láurico (C₁₂). Sua massa molar média é de 216,71 g mol⁻¹ e sua composição química apresenta, além do íon Na⁺, compostos com cadeias carbônicas que possuem de 8 a 18 carbonos. A Tabela 10 apresenta a composição do óleo de côco apresentando os percentuais de ácidos graxos presentes no óleo.

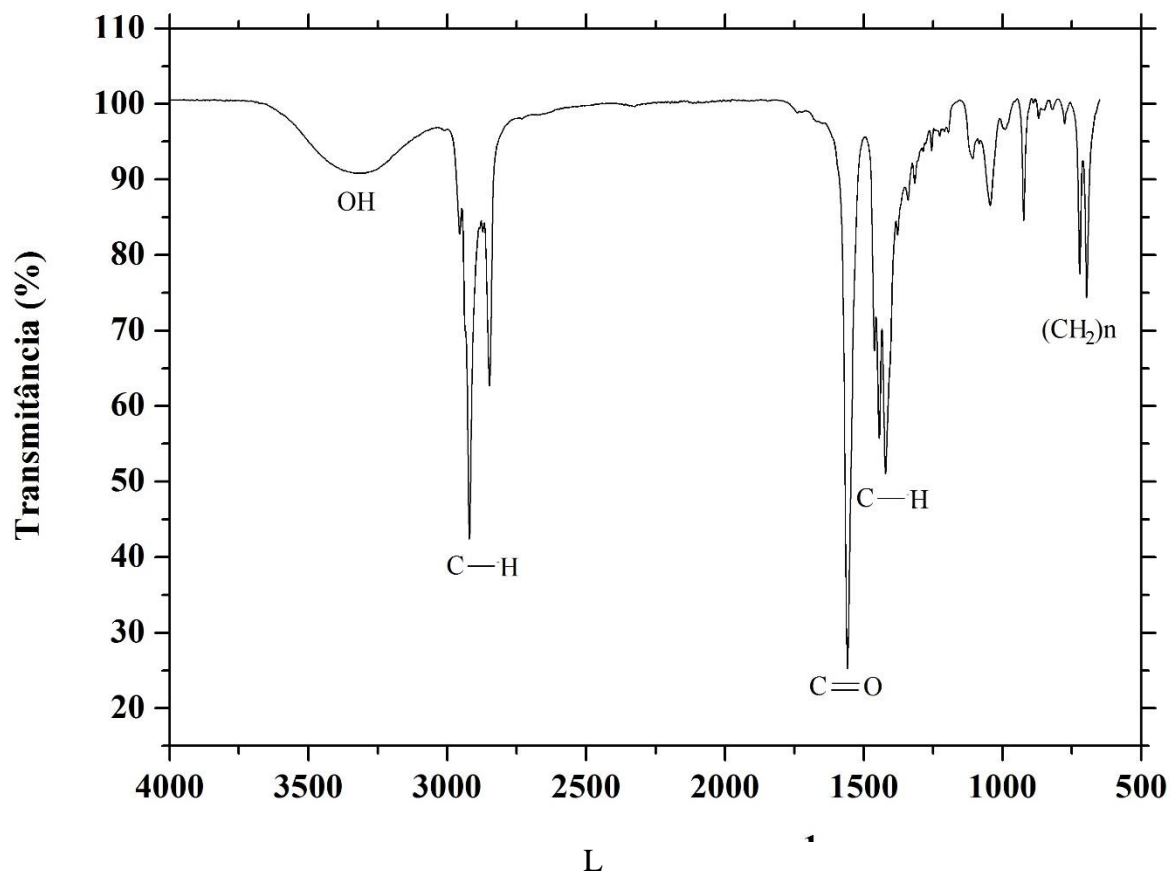
Tabela 10. Composição do óleo de côco.

Ácido Graxo	Número de carbonos	%
Octanóico	8	7,6
Decanóico	10	7,3
Láurico	12	48,2
Mirístico	14	16,6
Palmítico	16	8,0
Esteárico	18	3,8
Oléico	18	5,0
Linoleico	18	2,5

Fonte: Adaptado de Lucena Neto, 2005.

O espectro na região do infravermelho, mostrado na Figura 23, apresenta as bandas de absorção do OCS.

Figura 23. Espectro de absorção na região do infravermelho: OCS.



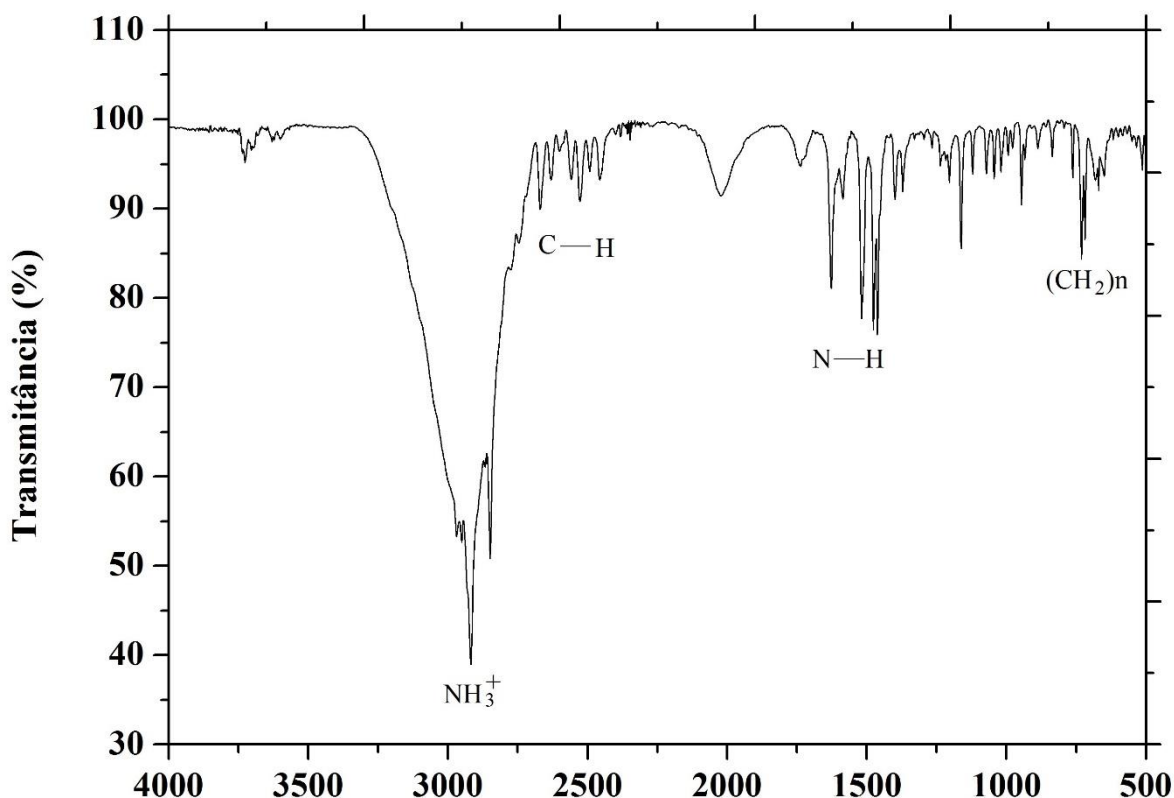
Fonte: autor.

O espectro de IV do OCS mostrado na Figura 23 apresenta bandas de absorção na região de 3500 cm^{-1} caracterizando a presença de glicerol e água; em $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ caracterizando estiramento C-H; bandas na região de 2918 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} e 2665 cm^{-1} indicando a presença de grupos C-H de alifáticos (CH_2 e CH_3); uma banda de absorção forte em 1550 cm^{-1} , caracterizando estiramento C=O do grupamento éster; bandas na região de 1469 cm^{-1} e 1397 cm^{-1} de deformação C-H de alifáticos (CH_2 e CH_3); e, uma banda em 727 cm^{-1} indicando uma deformação C-H.

5.1.2. Cloreto de dodecilamônio (DDAC)

O cloreto de dodecilamônio é um tensoativo catônico de fácil obtenção em laboratório. Possui massa molar 221 g mol^{-1} e ponto de fusão na faixa entre 185 e $188\text{ }^\circ\text{C}$. O espectro na região do infravermelho está apresentado na Figura 24.

Figura 24. Espectro de absorção na região do infravermelho: DDAC.



Fonte: autor.

O espectro do DDAC apresenta uma banda de absorção forte e larga na região de $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, característica de estiramento assimétrico e simétrico do grupo $-\text{NH}_3^+$; bandas na região de 2918 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} e 2665 cm^{-1} indicando a presença de grupos C-H de alifáticos (CH_2 e CH_3); bandas na região de 1623 cm^{-1} e 1514 cm^{-1} característica de deformação N-H de $-\text{NH}_3^+$; bandas na região de 1469 cm^{-1} e 1397 cm^{-1} de deformação C-H de alifáticos (CH_2 e CH_3); e, uma banda em 727 cm^{-1} indicando uma deformação C-H característica de $(\text{CH}_2)_n$ para $n \geq 7$.

5.2. Obtenção e preparo da vermiculita

5.2.1. Purificação da vermiculita

A vermiculita é um sólido predominantemente dourado, com uma estrutura parecida com escamas e de brilho intenso. A Figura 25 mostra a vermiculita natural.

Figura 25. Imagem da vermiculita natural.



Fonte: autor.

Foi observado que mesmo após o processo de purificação e troca catiônica a vermiculita manteve o aspecto inicial. Contudo, o tamanho do sólido ficou mais homogêneo apesar de possuir partículas de tamanhos variados em torno de 0,3 centímetros.

5.2.2. *Obtenção da vermiculita sódica*

A vermiculita em sua forma sódica conforme descrito no item 4.4.2 foi macerada para desmanchar levemente os agregados de vermiculita, formados durante a secagem. A Figura 26 mostra a vermiculita após secagem e maceração.

Figura 26. Imagem da vermiculita sódica após secagem e maceração.

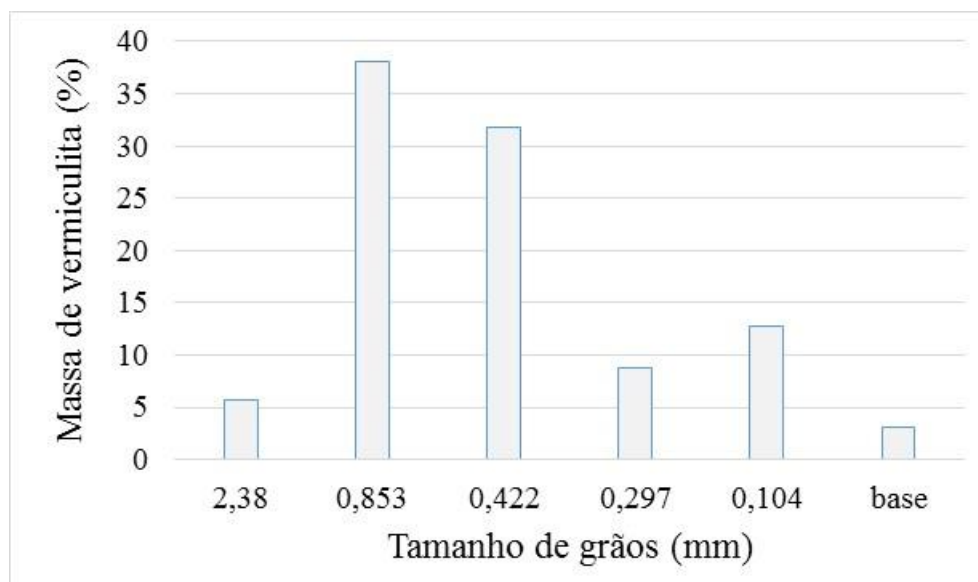


Fonte: autor.

5.2.3. Separação granulométrica da vermiculita

O gráfico da Figura 27 mostra a distribuição dos tamanhos dos grãos obtidos após a peneiração. Para esses ensaios foram utilizadas vermiculitas sódicas.

Figura 27. Distribuição granulométrica da vermiculita sódica.



Fonte: autor.

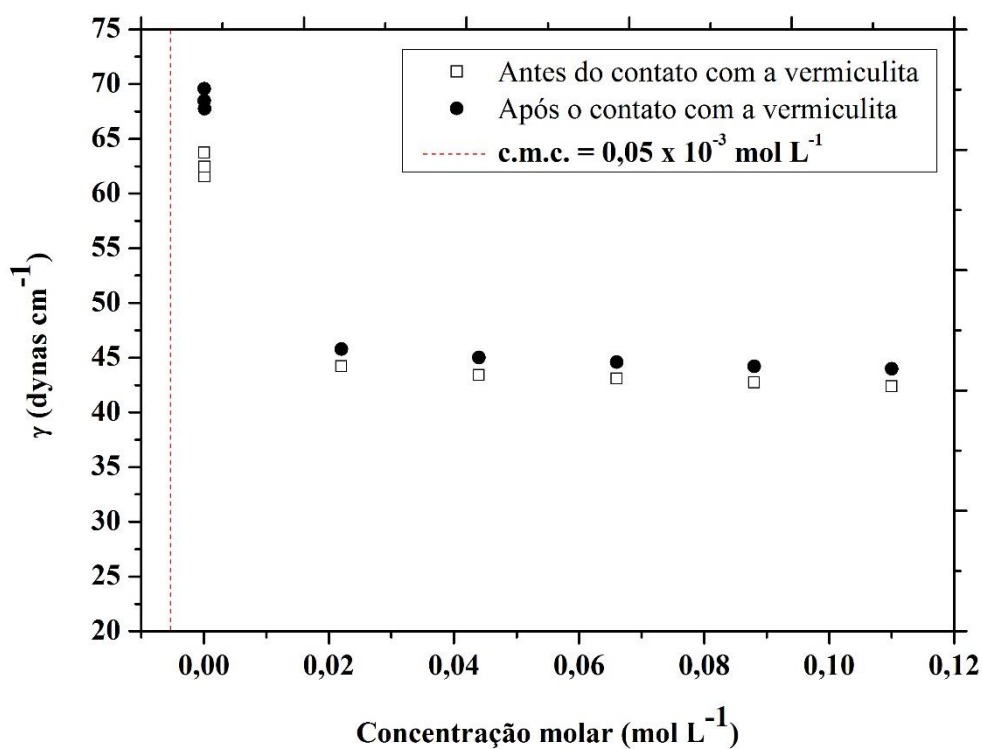
Através da análise dos resultados apresentados na Figura 27 pode-se verificar que mais de 60% dos grãos possuem tamanho na faixa entre 2,38 e aproximadamente 0,45 milímetros. Mas, apesar de possuírem uma maior quantidade em massa, disponível para os ensaios, esse tamanho de grão, ocasionaria muitos caminhos preferencias ao serem colocados em colunas. Portanto, não satisfazem a essa condição, necessária para os testes de aplicação do produto acabado.

Na análise macroscópica dos outros tamanhos de grãos verificou-se que o tamanho ideal deveria localizar-se entre as peneiras com 0,4 e 0,1 milímetros, pois estes, teoricamente, deveriam se localizar melhor dentro da coluna e seriam mais fáceis de serem introduzidos nas mesmas (vidro ou aço inox com 1/8"). Como a peneira com abertura de 0,104 mm reteve grãos muito finos, a possibilidade de utilizá-lo foi descartada para evitar problemas com difusão do material a ser percolado pela coluna. Então, optou-se em trabalhar com a vermiculita com tamanhos de grãos com abertura inferior a 0,422 mm e superior a 0,297 mm, ou seja, os grãos retidos na peneira com 48 mesh.

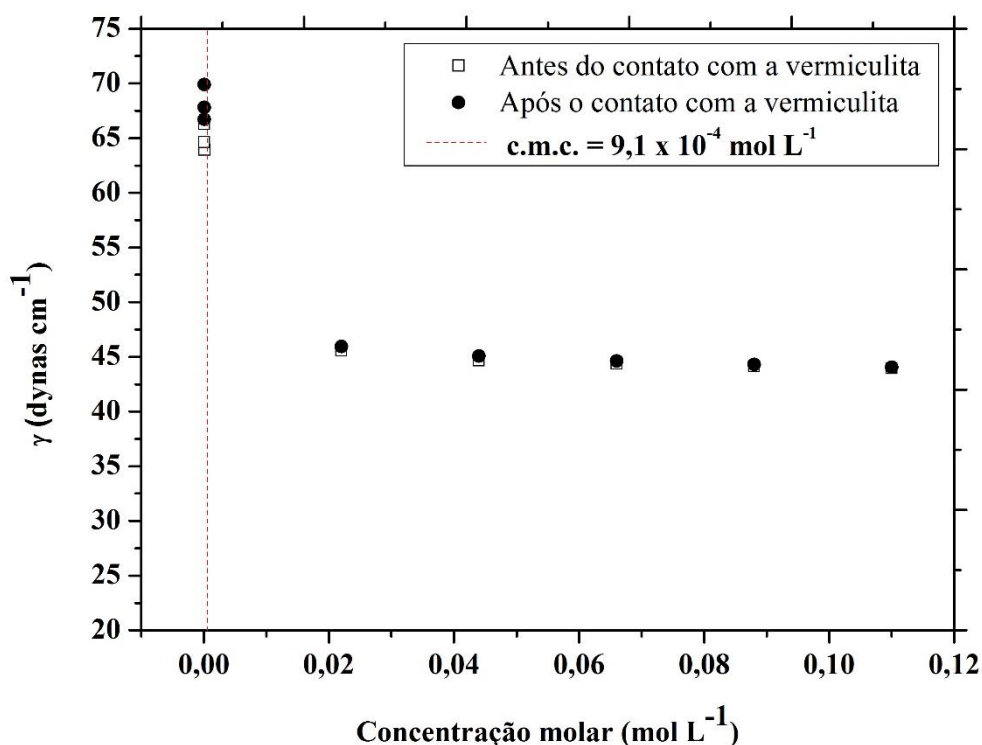
5.2.4. Escolha do tensoativo para a produção de vermiculita organofílica

Foram preparadas oito soluções para cada tensoativo. Antes do contato com a vermiculita eram medidas a tensão superficial de cada solução. Após 24 horas de contato com a argila a parte sólida era separada da líquida e novas medidas de tensão superficial eram feitas. Os gráficos resultantes desses ensaios estão apresentados abaixo. A Figura 28 apresentam os gráficos que descrevem o comportamento dos valores da tensão superficial das soluções de troca formadas pelos tensoativos não iônicos: Tween 20 e UNT L80.

Figura 28. Gráficos de tensão superficial versus a concentração da solução de troca catiônica antes e depois do contato com a vermiculita: (a) Tween 20; (b) UNT L80.



(a)



(b)

Fonte: autor.

Os gráficos apresentados na Figura 28 descrevem o comportamento da tensão superficial (γ) em relação a concentração da solução de tensoativo antes e após o contato com a vermiculita. O gráfico da Figura 28(a) mostra que as concentrações das soluções variaram da concentração micelar crítica do tensoativo Tween 20 ($0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) até uma solução muito concentrada ($0,11 \text{ mol L}^{-1}$). Nas soluções menos concentradas ($0,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $0,102 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,125 \text{ mol L}^{-1}$) a diferença da tensão superficial antes e depois é maior (6,61 a 2,76 dynas/cm). A fraca interação deve-se, em parte, a baixa polaridade da molécula orgânica repercutindo em uma pequena interação com a vermiculita. Acredita-se que para este tensoativo esta interação foi apenas superficial não chegando a “parede” aniônica entre as lamelas já que a força de atração eletrostática entre o cátion Na^+ e a vermiculita é bem maior.

O álcool laurílico com 8 unidades de óxido de eteno (UNT L80), Figura 28(b), em soluções concentradas, não apresentou diferença nos valores de tensão superficial. Nas soluções menos concentradas, o tensoativo adsorvido à argila, modifica sensivelmente os valores de tensão e a diferença média da tensão antes e depois é de 4,24 dynas/cm.

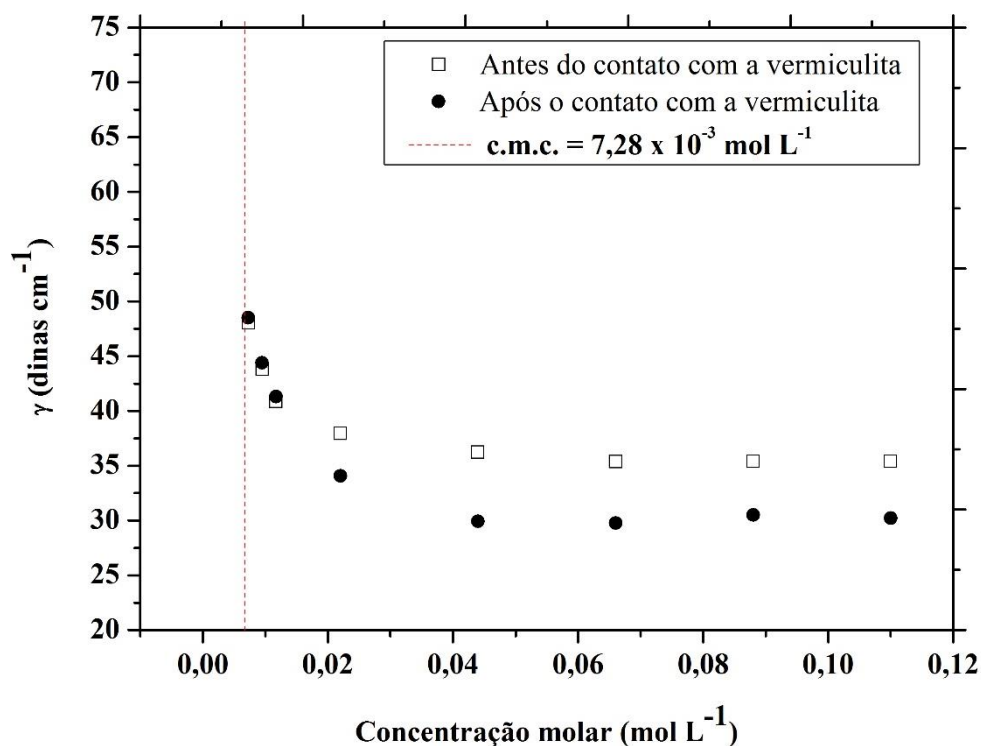
Comparando-se os dois tensoativos não iônicos, o álcool laurílico etoxilado interagiu menos que o Tween 20, este comportamento pode ser atribuído a fatores como tamanho da cadeia e polaridade da molécula. Este último, mais “importante” do que o

primeiro, pode ser relacionado aos valores de BHL (balanço hidrofílico lipofílico) dos tensoativos utilizados (Tween 20 = 16,6; UNT L80 =12,9). Apesar da cadeia hidrocarbônica do UNT L80 ser linear, a sua molécula é menos hidrofílica que a do Tween 20.

Apesar dos trabalhos na área relatarem a existência de argilas modificadas por tensoativo não iônico (PAIVA, 2008), a metodologia utilizada não promoveu a organofilização da argila, assim os tensoativos Tween 20 e UNT L80 não foram utilizados em estudos posteriores.

A Figura 29 apresenta o comportamento da tensão superficial quando a solução de troca foi composta por um tensoativo aniônico – o OCS (óleo de côco saponificado) – associado a uréia. A adição da uréia na solução de troca teve como objetivo diminuir a repulsão entre as cargas envolvidas, já que o grupo polar do tensoativo é negativo e a parede interna da argila também.

Figura 29. Gráficos de tensão superficial versus a concentração da solução de troca catiônica antes e depois do contato com a vermiculita: OCS.



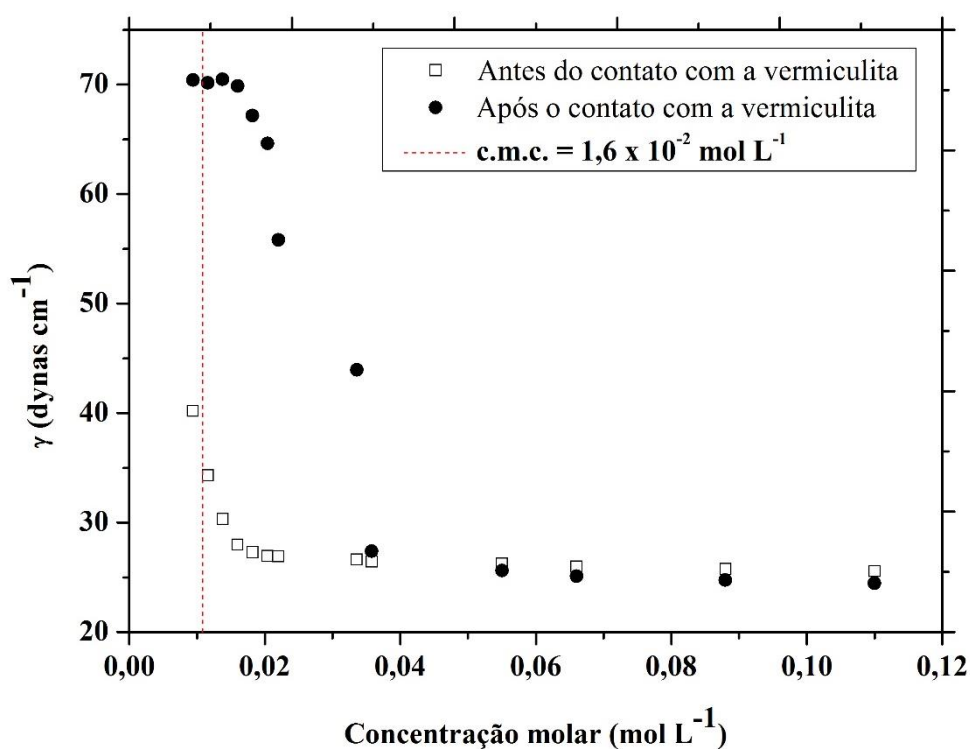
Fonte: autor.

Os resultados mostraram que a diferença entre os valores de tensão superficial antes e depois foram bem mais acentuados utilizando o OCS do que com os tensoativos não iônicos. Em soluções de OCS pouco concentradas (entre 0,0073 e 0,02 mol L⁻¹), a variação da

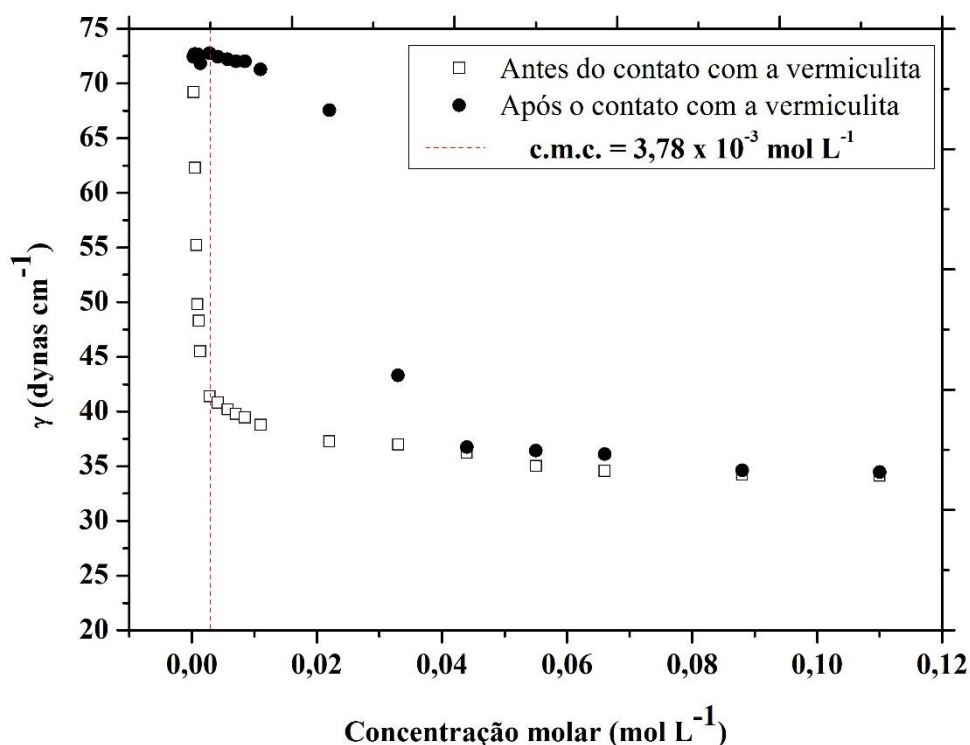
tensão superficial antes foi pequena. Quando a concentração assumiu valores maiores que $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, essa diferença ficou mais pronunciada e logo em seguida, adquiriu valores constantes. Este fenômeno pode ser atribuído à formação de agregados micelares com maior afinidade química pela superfície interna da vermiculita. O tensoativo OCS por apresentar resultados que possivelmente eram devido a uma adsorção apenas superficial, não foi utilizado em estudos posteriores.

Os gráficos referentes aos ensaios realizados com tensoativos catiônicos estão apresentados na Figura 30.

Figura 30. Gráficos de tensão superficial versus a concentração da solução de troca catiônica antes e depois do contato com a vermiculita: (a) DDAC; (b) C_{16}TAB .



(a)



(b)

Fonte: autor.

Os gráficos da Figura 30, descrevem um comportamento bem diferente dos anteriores. Esses tensoativos possuem, em solução, grupos de cabeça com carga positiva. Os cátions orgânicos da solução de troca quando encontram a parede aniônica interlamelar da vermiculita, se adsorveram eletrostaticamente, enquanto o cátion inorgânico, menor e com maior mobilidade, são solvatados pelas moléculas de água e se localizam na solução. Quando a vermiculita está em contato com a solução de DDAC, em baixas concentrações, praticamente todo o tensoativo é adsorvido pela a argila. Este fenômeno foi comprovado pelos valores de tensão superficial que aumentam até valores bem próximos ao da água (71,2 dynas/cm). A partir da c.m.c. do tensoativo ($1,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) a tensão superficial final começa a diminuir até valores constantes ($\approx 25 \text{ dynas/cm}$), à medida que a concentração da solução de troca aumenta, comprovando que estas concentrações possuem tensoativo em excesso.

O tensoativo C_{16}TAB possui comportamento análogo ao DDAC. Nos ensaios realizados com soluções de C_{16}TAB , quando a solução de troca está na c.m.c. ($3,78 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) praticamente todo o tensoativo é adsorvido pela vermiculita resultando em valores de tensão entre 70 e 72 dynas/cm. A partir de 0,011 mol/L a tensão começa a diminuir.

Estes experimentos comprovaram a maior eficiência dos tensoativos catiônicos, C₁₆TAB e DDAC, na organofilização da vermiculita e, por isso, foram escolhidos para o desenvolvimento do trabalho. Em virtude da complexidade, volume dos experimentos e análises, apenas o DDAC será utilizado sob a forma microemulsionada para a produzir organovermiculitas por microemulsão.

5.2.5. Obtenção da vermiculita modificada por microemulsão

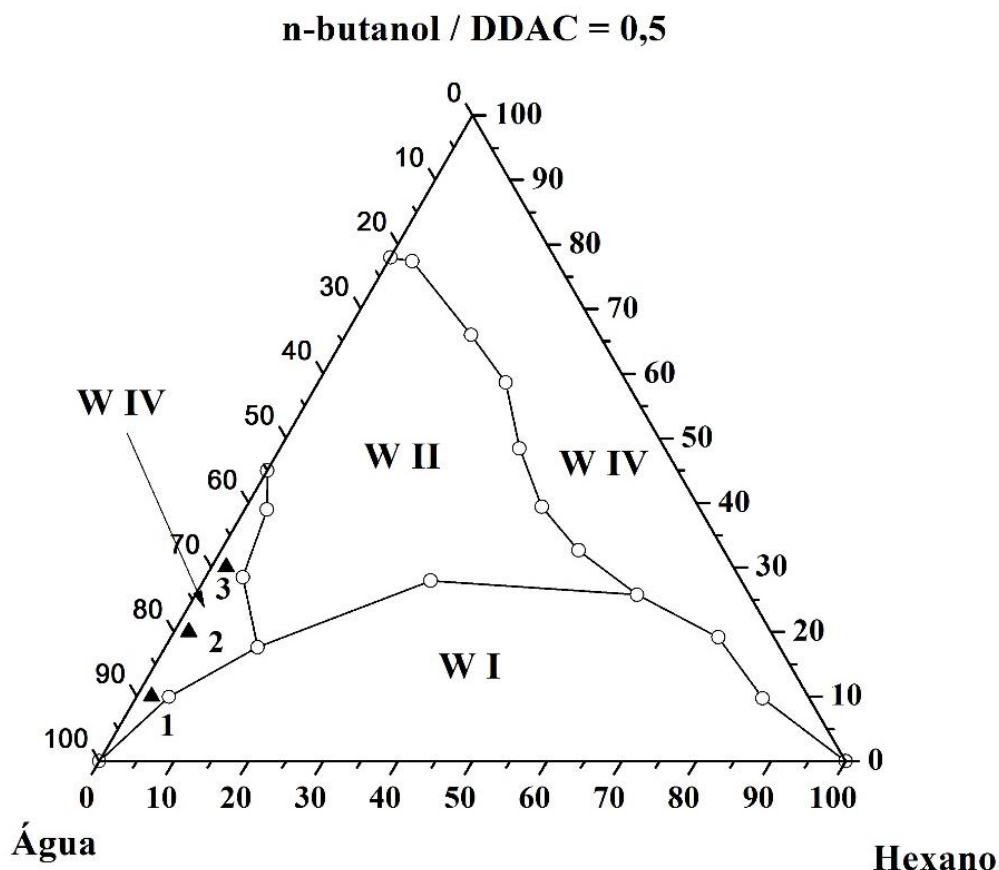
Para a obtenção da vermiculita modificada por microemulsão, primeiro delimitou-se a região de microemulsão do sistema escolhido construindo-se um diagrama de fase pseudoternário conforme metodologia descrita no item 4.4.6.

5.2.5.1. Diagrama de fase do sistema DDAC/n-butanol/Hexano/Água

A Figura 31 apresenta o diagrama de fases do sistema DDAC, n-butanol, hexano e água. As fases existentes no diagrama foram: WI (microemulsão e fase orgânica em excesso); WII (microemulsão e fase aquosa em excesso) e WIV (apenas microemulsão). A região de WIV foi predominante próximo ao binário matéria ativa e fase orgânica, apresentando outra ocorrência bem próximo da região rica em água. A região de WI, localizou-se na base do diagrama por ser nessa região a existência de uma maior quantidade de fase orgânica. A região de WII, localizada entre as regiões de WIV e WI, representa uma região transitória entre essas duas.

Após a obtenção do diagrama de fases foram escolhidos pontos na região rica em água, pois as lamelas da vermiculita tem maior mobilidade em meio aquoso o que facilita a troca catiônica. Além disso, essa região utiliza pequena quantidade de matéria ativa e fase orgânica, o que torna a microemulsão mais viável economicamente. E, por isso, foi escolhido a mínima concentração possível de fase orgânica (2%), variando-se a concentração de tensoativo a cada 10%.

Figura 31. Diagrama de fase do sistema DDAC/n-butanol/Hexano/Água.



Fonte: autor.

Como a região de interesse era muito pequena, foram escolhidos três pontos visando a sua utilização na organofilização da vermiculita. Os pontos escolhidos estão representados no diagrama da Figura 31 por um triângulo (\blacktriangle), cuja composição de cada ponto está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11. Composição das microemulsões.

Microemulsão	Parâmetros		
	$C/T = 0,5$ n-butanol/DDAC	F_o Hexano	F_A Água
M ₁	10%	2%	88%
M ₂	20%	2%	78%
M ₃	30%	2%	68%

Fonte: autor.

A escolha do ponto, na região de microemulsão, que será utilizado para a organofilização da vermiculita foi feita após a caracterização físico-química dos sistemas através da determinação do diâmetro de partícula, índice de refração e tensão superficial.

O objetivo de caracterizar os pontos escolhidos foi identificar o tipo e tamanho das estruturas que formam cada sistema. Considerando a afinidade química da parede interlamelar da vermiculita a finalidade foi utilizar microemulsões formadas por micelas diretas, cujos resultados serão apresentados a seguir.

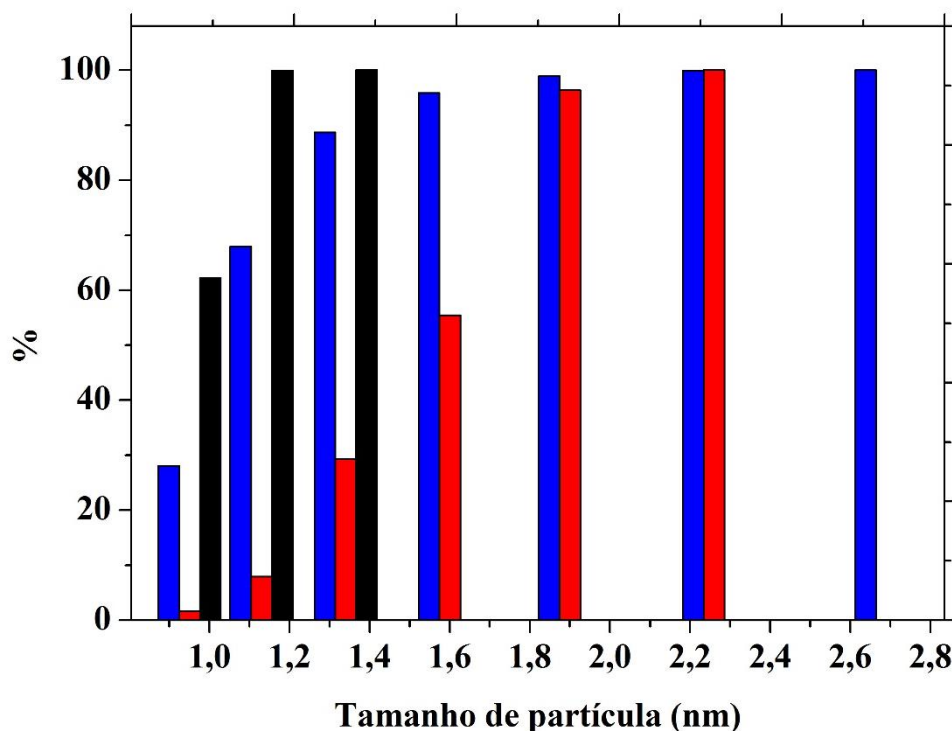
5.2.5.2. Caracterização físico-química das microemulsões

Antes de aplicar as microemulsão obtidas na organofilização da vermiculita foram feitas caracterizações físico-químicas das três composições diferentes. As técnicas utilizadas para a carecterização tiveram importância na escolha da microemulsão utilizada. Foram determinados o diâmetro da partícula, para ter a dimensão do agregado e sua distribuição no meio; o índice de refração e a tensão superficial.

5.2.5.2.1. Diâmetro de partícula

A Figura 32 mostra a distribuição dos diâmetros das partículas que compõem cada microemulsão.

Figura 32. Distribuição do tamanho de partícula: (■) M₁ (■) M₂ e (■) M₃.



Fonte: autor.

A análise da Figura 32 mostra que ao aumentar a concentração de matéria ativa provoca um aumento no número de agregados. A microemulsão com 10% de C/T possui agregados com tamanhos de 0,95 a 1,34 nm; microemulsão com 20% de C/T possui agregados com tamanhos que variam de 0,95 a 2,26 nm e a microemulsão com 30% de C/T possui agregados com tamanhos de 0,95 a 2,69 nm.

A Tabela 12 apresenta, além do diâmetro médio dos agregados micelares, os seus respectivos índices de refração e tensão superficial.

Tabela 12. Características dos sistemas microemulsionados M₁, M₂ e M₃.

Microemulsão	Diâmetro médio (nm)	Índice de refração	γ (dynas/cm)
M ₁	0,92	1,345	26,14
M ₂	1,55	1,358	30,09
M ₃	1,05	1,375	28,98

Fonte: autor.

O diâmetro dos agregados tende a aumentar com o aumento da matéria ativa. Porém, a formação de agregados não depende somente da quantidade de moléculas anfifílicas presentes na mistura. Na composição M₃ foi mais vantajoso formar um maior número de agregados (M₃), mesmo com diâmetros menores, do que agregados muito grandes. Aumentando o valor de C/T para 30%, ocorreu a formação de agregados com 2,69 nm de tamanho, porém eles estão presentes em pequenas quantidades na mistura e contribuem para um diâmetro médio inferior ao da composição com 20% de C/T.

Para a produção da organovermiculita a partir de uma microemulsão foi escolhida a microemulsão M₁. A composição de M₁ oferece maior uniformidade dos tamanhos dos agregados micelares, o que possibilita a formação de uma camada de agregados mais uniforme entre as lamelas, e possui maior quantidade de água, ideal para promover maior mobilidade das lamelas durante a síntese da organoargila. A escolha da M₁ também utiliza a menor quantidade de tensoativo e n-butanol em relação às demais.

5.2.6. Obtenção e caracterização da vermiculita

Foram obtidas organovermiculitas através dos procedimentos descritos na metodologia e utilizando tensoativos em solução (C₁₆TAB e DDAC) e o sistema microemulsionado M₁ (C/T=10%; Fo = 2% e Fa=88%).

A Tabela 13 apresenta a concentração de tensoativo, a composição da microemulsão utilizada e mostra a simbologia que será adotada na apresentação dos resultados.

Tabela 13. Organovermiculitas: descrição e simbologia.

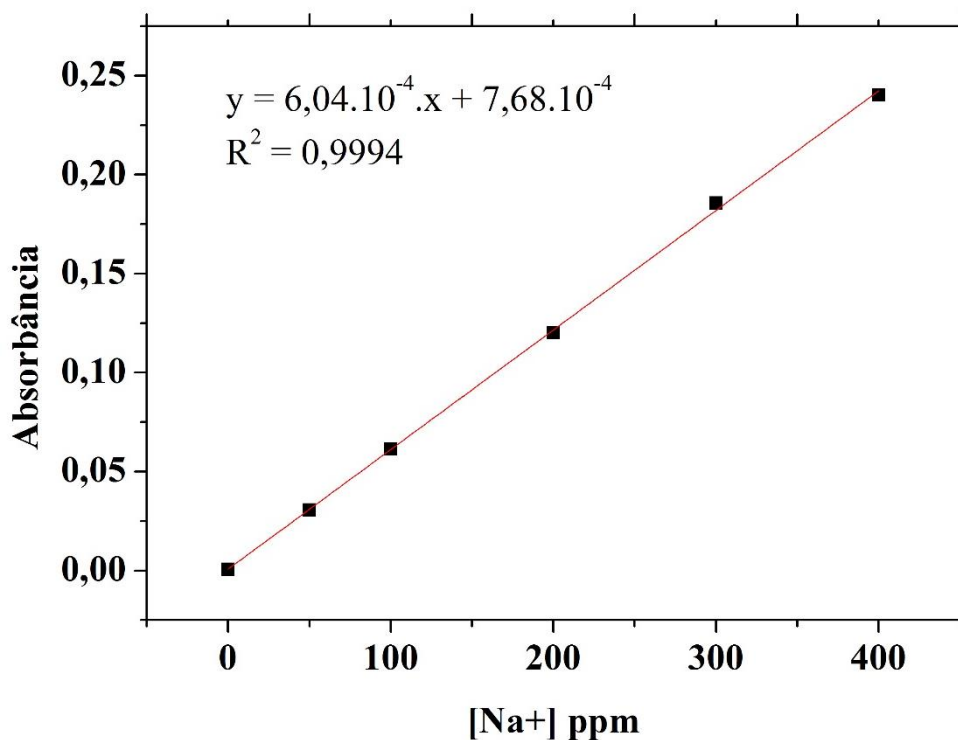
Tensoativo	Simbologia	Concentração da solução de tensoativo	Descrição
C₁₆TAB	CTAB 1	7,04.10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Modificada através de solução aquosa.
	CTAB 2	9,24. 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	
	CTAB 3	0,011 mol L ⁻¹	
	CTAB 4	0,033 mol L ⁻¹	
DDAC	DDAC 1	0,012 mol L ⁻¹	Modificada através de solução aquosa.
	DDAC 2	0,016 mol L ⁻¹	
	DDAC 3	0,033 mol L ⁻¹	
	DDAC 4	0,055 mol L ⁻¹	
Tensoativo	Simbologia	Composição da microemulsão	Descrição
DDAC	DDACM1A	C/T = 10% Fa = 88 %	Modificada por microemulsão – <i>Procedimento 1.</i>
	DDACM1B	Fo = 2%	Modificada por microemulsão – <i>Procedimento 2.</i>

Fonte: autor.

Além das amostras descritas na Tabela 13, a vermiculita sem modificação (VS) também foi caracterizada e seus resultados utilizados em análises comparativas.

5.2.6.1. Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

Para a determinação da CTC foram realizadas análise do cátion Na⁺ através de um equipamento de absorção atômica. Por isso, foi construída uma curva padrão de calibração apresentado na Figura 33.

Figura 33. Curva padrão de calibração para a quantificação de Na⁺ em solução.

Fonte: autor.

Como a vermiculita natural possui uma capacidade de troca elevada (acima de 100 meq/100 g), as amostras para análise foram obtidas após serem diluídas cinco vezes. A Tabela 15 mostra os resultados obtidos e os valores de CTC encontrados após os cálculos.

Tabela 14. Valores de CTC obtidos através da determinação da absorbância das soluções de troca catiônica.

Ensaio	Massa de vermiculita (g)	[Na ⁺] (ppm)	CTC Parcial (meq/100 g)	CTC (meq/100 g)
1	1,0312	138,10	145,57	163,10
	0,8851	38,38	9,43	
	0,8735	21,78	5,42	
	0,8580	8,46	2,14	
	0,7869	1,97	0,54	
2	1,0116	144,98	155,78	180,78
	0,8663	51,32	12,88	
	0,8406	29,64	7,67	
	0,8175	11,94	3,18	
	0,7919	4,67	1,28	

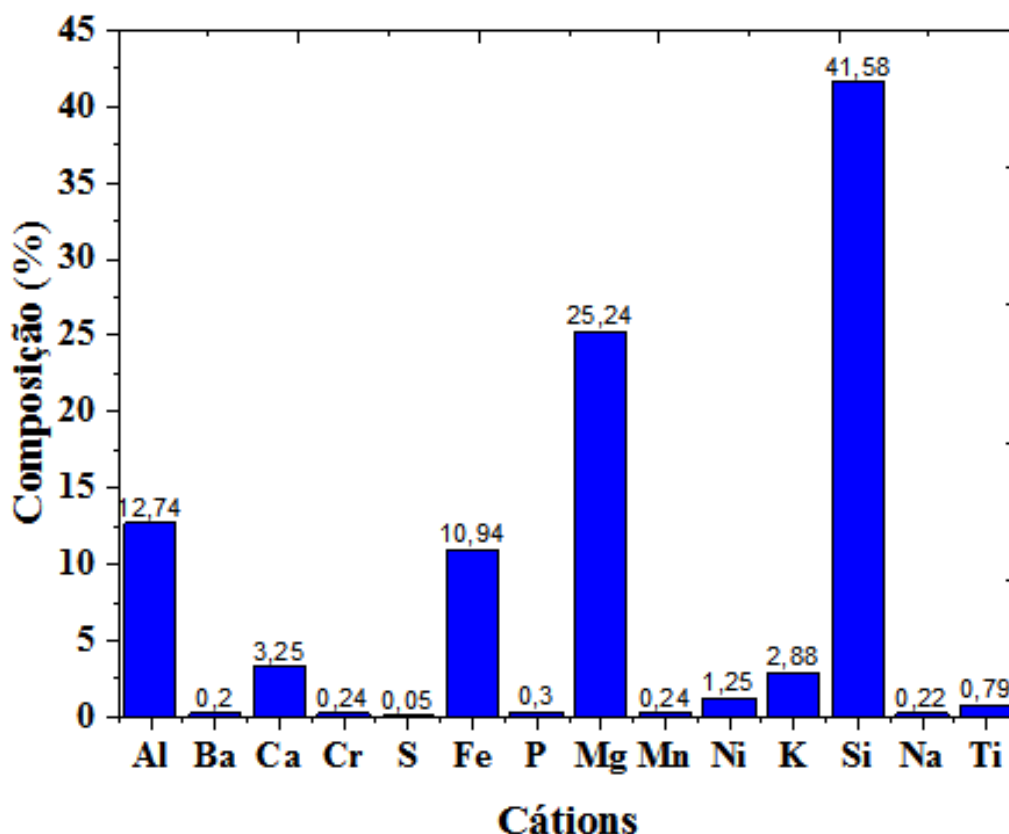
Fonte: autor.

Para a determinação dos valores de CTC, mostrados na Tabela 14, foi levado em consideração a diluição da solução, a massa da amostra, em gramas, e a relação entre a massa do sódio (Na^+) e o valor correspondente em miliequivalentes (meq). O valor médio da CTC calculada foi de 172 meq/100 g, o que está de acordo com os valores encontrados por na literatura, que está entre 100 e 210 meq/100 g (ABATE e MASINI, 2005; BERGAYA et al., 2006).

5.2.6.2. Fluorescência de Raio X (FRX)

A análise realizada por FRX mostrou que a vermiculita natural utilizada neste trabalho possui o perfil de composição mostrado no gráfico da Figura 34.

Figura 34. Composição química da vermiculita determinada por FRX.



Fonte: autor.

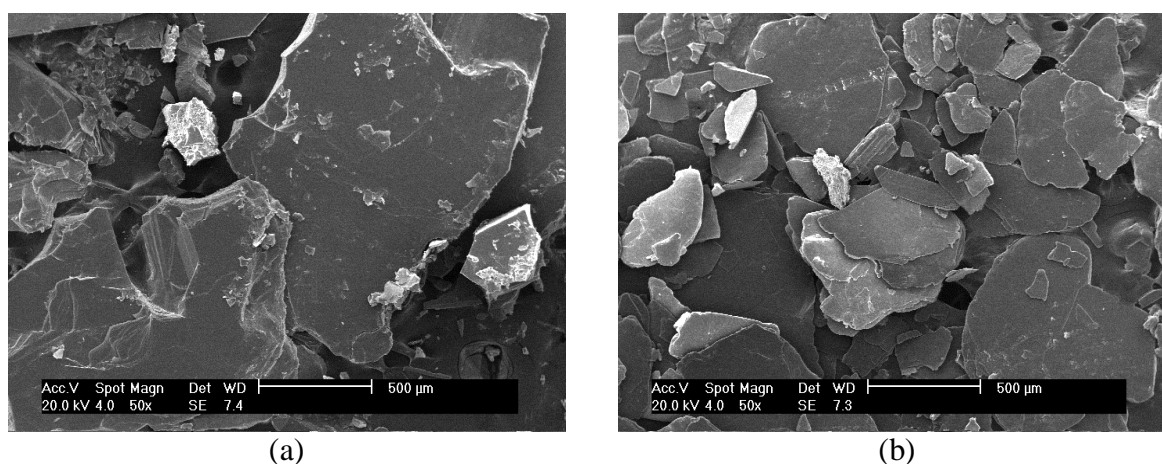
O gráfico da Figura 28 mostra que os principais metais que compõem a argila são o magnésio (24,25%), alumínio (12,74%) e o ferro (10,94%), por isso é conhecida como argila

magnesiana. Os percentuais obtidos estão conforme a atual literatura, na qual o magnésio está presente com 23 %, o alumínio com 9,9% e o ferro com 13,5% (PADILLA-ORTEGA, 2014).

5.2.6.3. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

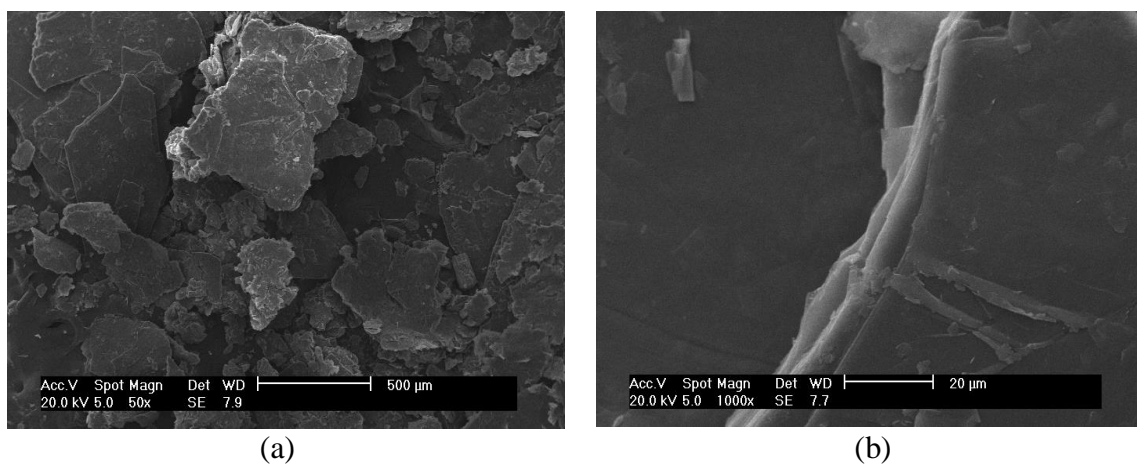
As micrografias das amostras obtidas por modificação da vermiculita com os tensoativos estão apresentadas nas Figuras 35 a 37, com aumento de cinquenta vezes.

Figura 35. Micrografias de vermiculita: a) vermiculita natural (50x); b) vermiculita sódica (50x).



As micrografias da vermiculita natural e sódica (Figura 35) descrevem a estrutura lamelar da argila que mesmo após o contato com a solução micelar de tensoativo não perde suas características (Figuras 36 e 37)

Figura 36. Micrografias de vermiculita modificada com DDAC 4: (a) 50X; (b) 1000X; (c) 2000X e (d) 4000X.



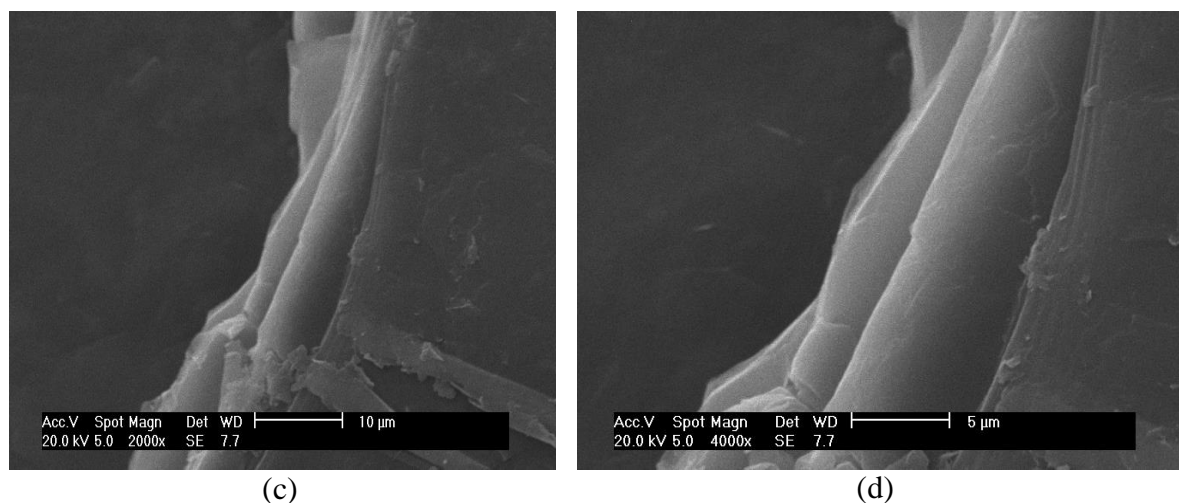
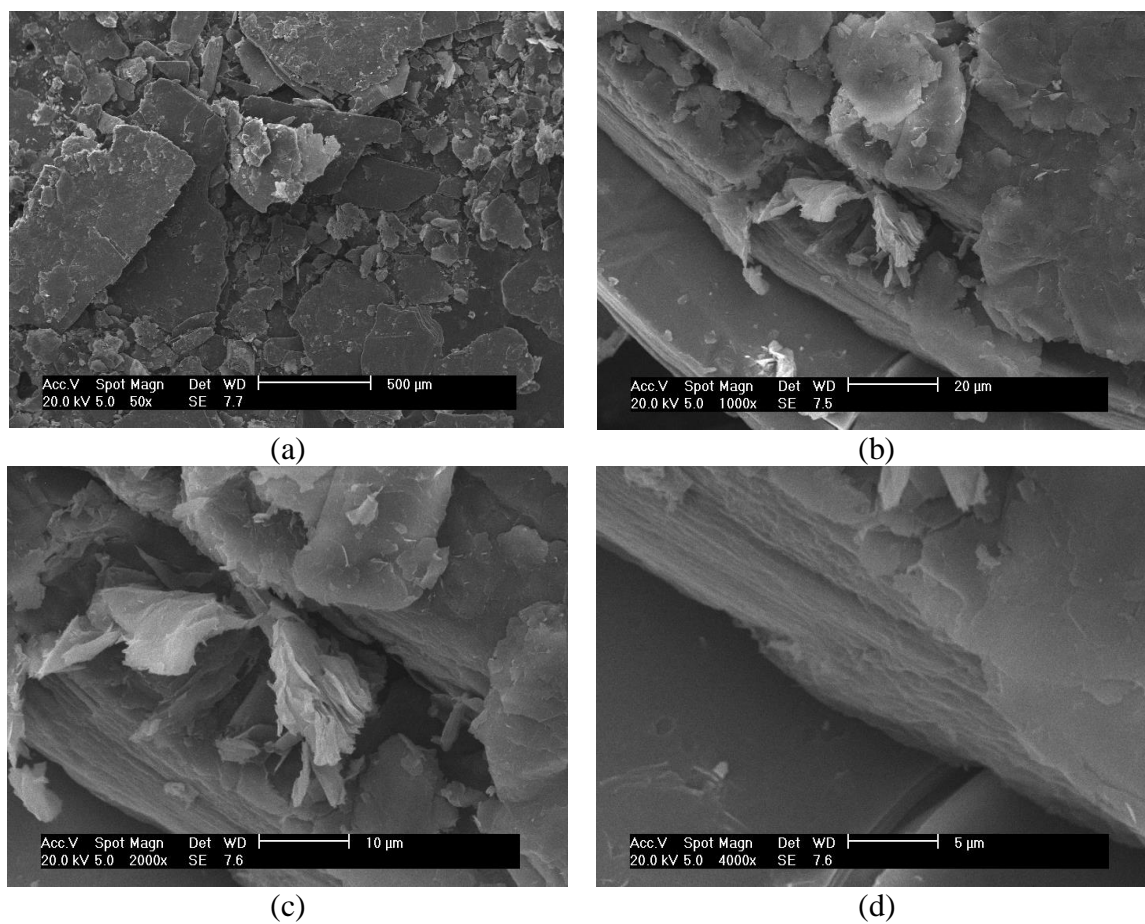


Figura 37. Micrografias de vermiculita modificada com C₁₆TAB 4: (a) 50X; (b) 1000X; (c) 2000X e (d) 4000.



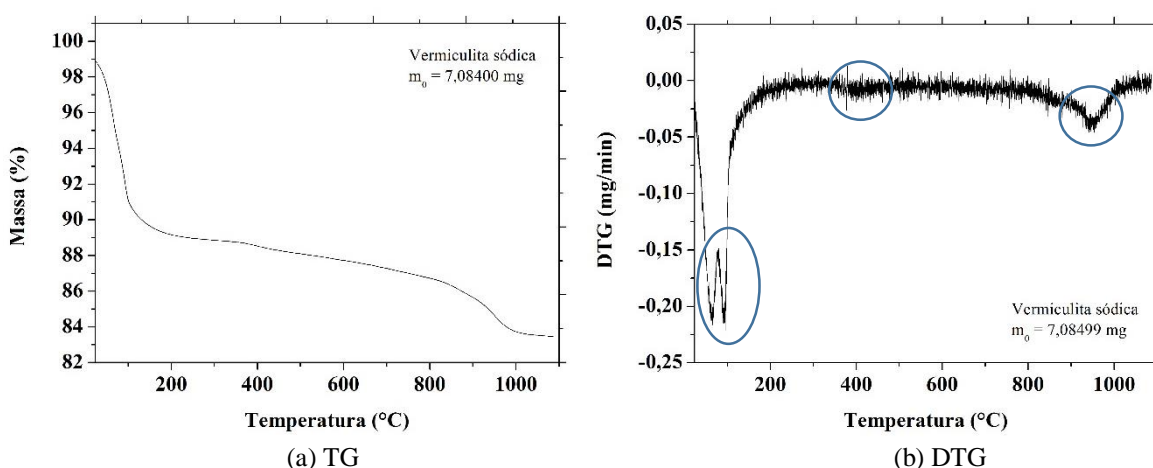
Em todas as micrografias observa-se estruturas semelhantes com placas, onde se acredita serem as folhas (2:1) da vermiculita. Não se pode identificar diferença pronunciada da distância entre as lamelas diante dos diferentes tratamentos, devido às limitações da técnica.

5.2.6.4. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi utilizada neste trabalho com o objetivo de melhor caracterizar as organovermiculitas produzidas.

A partir das curvas TG dos materiais foi realizada uma análise comparativa entre o material de partida e o material modificado. A Figura 38 apresenta as curvas TG e DTG que descreve o comportamento térmico do material de partida, a vermiculita sódica.

Figura 38. Curva (a) TG e (b) DTG da vermiculita sódica.



Fonte: autor.

Para a vermiculita sólida conforme Figura 38, a curva termogravimétrica apresenta quatro etapas de degradação térmica. As degradações térmicas observadas estão de acordo com a descrição feita por Santos (1989), onde este observa que a vermiculita de magnésio desidrata em degraus, a partir de moléculas de água associadas da estrutura cristalina ao cátion magnésio, a água é perdida em estágios de 20°C a 300 °C. A primeira etapa na curva TG (23,09 °C – 147,84 °C), corresponde a uma perda de 5,94% sendo atribuída à eliminação da água de adsorção e parte da água de coordenação presentes no espaço interlamelar compreendido entre 14,81 Å e 11,6 Å. A segunda etapa (147,84 °C – 350,48 °C) apresenta uma perda de 15,85 % e também está associada a água cristalina em camadas com espaço basal de até 9,02 Å, essa água é responsável pela a esfoliação da vermiculita de magnésio. Uma terceira etapa (350,48 °C – 559,51 °C) compreende uma perda de 4,95% e pode representar o início da perda de água de hidroxilas que é finalizada na última etapa de perda (559,51 °C – 1083,56°C), ao atingir 870 °C (5,26%) (SANTOS, 1989).

As curvas TG das organovermiculitas estão contidas no Apêndice 2. A Tabela 15 apresenta as etapas presentes em cada curva TG obtida.

Tabela 15. Perdas de massa das organovermiculitas.

Organovermiculita	Faixa de temperatura (°C)	Degradação térmica (%)	
		Por etapa	Total
C ₁₆ TAB 1 (m ₀ = 6,872 mg)	23,05 – 185,71	5,11	13,20
	185,71 – 477,28	1,46	
	477,28 – 1079,85	5,34	
C ₁₆ TAB 2 (m ₀ = 7,383 mg)	23,03 – 75,02	4,41	16,61
	75,02 – 198,02	5,07	
	198,02 – 487,54	1,33	
C ₁₆ TAB 3 (m ₀ = 7,220 mg)	487,54 – 1083,69	4,59	23,41
	23,04 – 143,56	5,78	
	143,56 – 322,16	7,84	
C ₁₆ TAB 4 (m ₀ = 7,177 mg)	322,16 – 524,83	3,24	33,07
	524,83 – 1085,67	5,59	
	23,09 – 147,84	5,95	
DDAC 1 (m ₀ = 6,969 mg)	147,84 – 350,48	15,85	22,33
	350,48 – 559,51	4,95	
	559,51 – 1083,56	5,26	
DDAC 2 (m ₀ = 7,363 mg)	23,01 – 149,85	3,94	21,55
	149,85 – 330,57	2,60	
	330,57 – 468,67	7,06	
DDAC 3 (m ₀ = 7,047 mg)	468,67 – 1085,90	6,92	28,07
	23,02 – 138,23	3,05	
	138,23 – 329,13	3,53	
DDAC 4 (m ₀ = 6,894 mg)	329,13 – 489,30	7,06	34,25
	489,30 – 1078,32	6,92	
	23,04 – 158,83	2,86	
DDACM1A (m ₀ = 7,243 mg)	158,83 – 339,52	7,19	41,73
	339,52 – 480,58	9,59	
	480,58 – 1085,73	7,45	
DDACM1B (m ₀ = 7,075 mg)	23,02 – 165,33	2,10	42,09
	165,33 – 326,94	10,60	
	326,94 – 467,16	12,64	
	467,16 – 1080,59	7,93	
	23,32 – 150,90	1,37	
	150,90 – 340,24	20,89	
	340,24 – 500,24	11,78	
	500,24 – 1076,14	6,77	
	23,00 – 138,50	1,98	
	138,50 – 337,72	20,12	
	337,72 – 474,57	10,40	
	474,57 – 1085,70	8,70	

Fonte: autor.

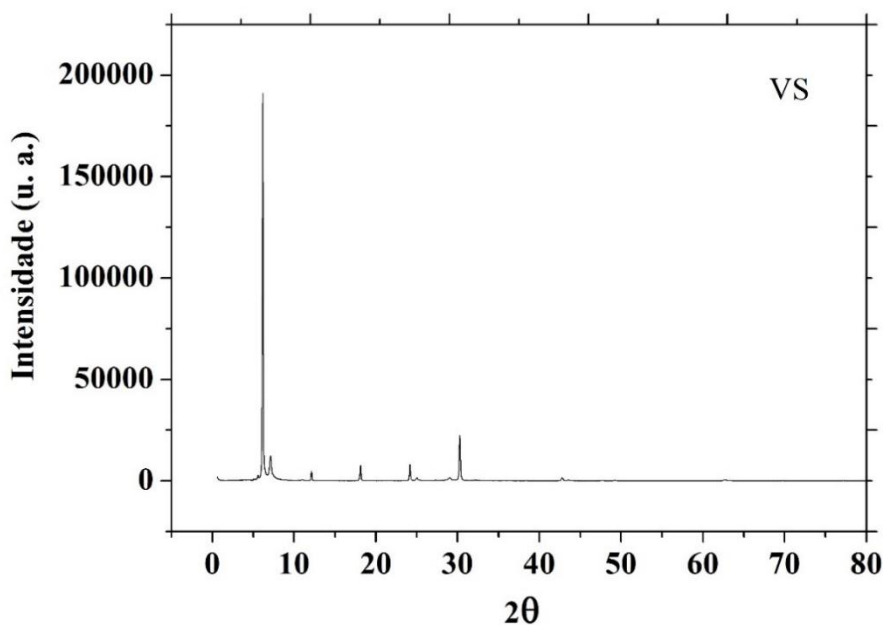
A análise dos dados da Tabela 15 mostra que em todas as organovermiculitas, assim como na vermiculita sódica, são apresentadas quatro etapas de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa apresenta valores que variam de 1,37 % para a

organovermiculita DDAC M1A a 5,95% para a organovermiculita C₁₆TAB 4. Assim como na vermiculita sódica, essa perda de massa é atribuída à eliminação de água adsorvida e parte da água coordenada aos cátions interlamelares. As organovermiculitas DDAC M1A e M1B possuem o menor percentual de perda de massa na primeira etapa. Contudo, na segunda etapa, sofrem uma perda de massa superior a todas as outras organovermiculitas. Esse comportamento também é atribuído a perda de água de coordenação, que neste caso, necessita de mais energia térmica para ser eliminada. A terceira e quarta etapas além de descrever a perda de massa devido a água de coordenação, comparando-se com a curva TG da vermiculita sódica, ou seja, sem presença do cátion orgânico, podem apresentar perda de massa devido a degradação das substâncias utilizadas na modificação da vermiculita. Por isso, em relação a perda de massa total, quanto maior é a concentração da solução de troca de tensoativos, maiores são os valores da perda de massa. As organovermiculitas modificadas por microemulsão possuem maiores percentuais de perda de massa (41,73% e 42,09%).

5.2.6.5. Difração de Raio X (DRX)

A técnica de difração de Raios – X (DRX) é uma das principais técnicas utilizadas para a caracterização de argilas e para determinação das distâncias interplanares desses materiais após modificação. Através do cálculo do espaço basal (d) pode-se determinar o grau de intercalação. A Figura 39 apresenta o difratograma da vermiculita sódica.

Figura 39. Difratograma da vermiculita sódica (VS).



Fonte: autor.

O difratograma da vermiculita sem modificação (Figura 33) apresenta as seguintes reflexões em 2θ : $6,18^\circ$ ($d = 1,43$ nm); $7,13^\circ$ ($d = 1,24$ nm); $12,13^\circ$ ($d = 0,73$ nm); $18,12^\circ$ ($d = 0,49$ nm) e $24,17^\circ$ ($d = 0,37$ nm); e, $30,26^\circ$ ($d = 0,30$ nm). O pico de maior intensidade é característico da vermiculita (Yu, 2010). A Tabela 16 apresenta um resumo das reflexões presentes nos difratogramas das organovermiculitas e o espaço basal. No Apêndice 3 estão os difratogramas das organovermiculitas.

A Tabela 16 mostra que as organovermiculitas de $C_{16}TAB$ apresentam o pico característico da vermiculita (2θ 6,11), nas organovermiculitas de DDAC apenas as amostras **4** e **M₁** apresentaram uma pequena alteração na posição desse pico (2θ $5,75^\circ$ e $5,79^\circ$, respectivamente).

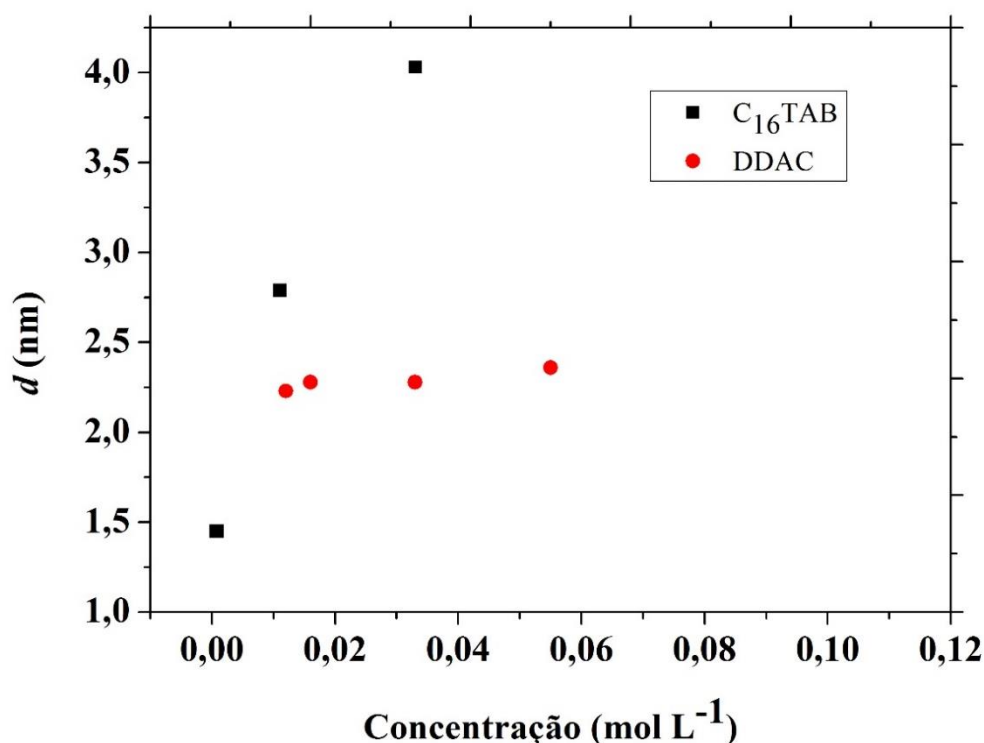
Tabela 16. Espaço basal das organovermiculitas.

	$C_{16}TAB$		DDAC		DDAC M1	
	2θ	Espaço basal (nm)	2θ	Espaço basal (nm)	2θ	Espaço basal (nm)
1 (A)	6,11	1,45	3,96	2,23	2,85	3,10
	12,06	0,73	6,11	1,45	5,79	1,53
	18,05	0,49	12,06	0,73	8,38	1,04
	24,11	0,37	18,05	0,49	24,97	0,36
	30,22	0,30	24,11	0,37	28,90	0,31
			30,22	0,30	30,46	0,29
2 (B)	6,11	1,45	3,88	2,28	3,88	2,28
	12,06	0,73	6,11	1,45	6,11	1,45
	18,05	0,49	12,06	0,73	7,77	1,14
	24,11	0,37	18,05	0,49	24,97	0,36
	30,22	0,30	24,11	0,37	28,90	0,31
			30,22	0,30	30,46	0,29
3	3,17	2,79	3,88	2,28		
	6,11	1,45	6,11	1,45		
	12,06	0,73	7,77	1,14		
	18,05	0,49	12,06	0,73		
	24,11	0,37	18,05	0,49		
	30,22	0,30	24,11	0,37		
4			30,22	0,30		
	2,19	4,03	3,75	2,36		
	6,11	1,45	5,75	1,54		
	12,06	0,73	7,63	1,16		
	18,05	0,49	12,06	0,73		
	24,11	0,37	18,05	0,49		
	30,22	0,30	24,11	0,37		
		30,22	0,30			

Fonte: autor.

Mudanças nos difratogramas são observadas à medida que a concentração da solução de troca aumenta. Nas organovermiculitas formadas a partir de sistemas microemulsionados (M1B e M1A), a mudança no procedimento experimental interferiu no espaço basal. A Figura 40 apresenta um gráfico que mostra a relação do espaço basal e da concentração da solução de troca das organovermiculitas modificadas com os tensoativos em solução.

Figura 40. Modificação do espaço basal (d) em relação a concentração de troca dos tensoativos em solução.



Fonte: autor.

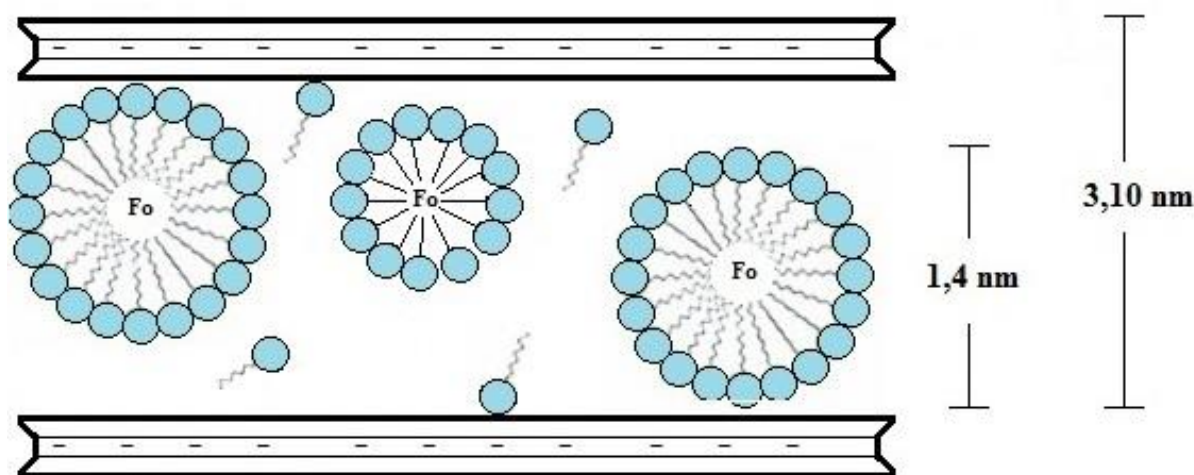
Na análise do gráfico da Figura 40 observa-se que o tensoativo C₁₆TAB apresentou o maior valor do espaço basal (~ 4 nm). Para o tensoativo DDAC o espaço basal apresenta uma variação de valor em todas as concentrações utilizadas, porém o espaçamento não sofre grandes variações.

De acordo com os modelos propostos na literatura e que tentam explicar a estrutura das organoargilas (LAGALY e WEISS, 1969; LAGALY, 1976; HACKETT et al, 1998), considerando os valores dos espaços basais obtidos, os íons alquilamônios, podem formar uma monocamada, uma bicamada ou uma camada pseudotrimolecular. A formação da camada depende da carga da camada da argila, do tamanho do íon orgânico, da geometria da superfície e do grau de troca. O espaço basal de 2,79 nm presente na organovermiculita

C₁₆TAB 3, sugere de acordo com Largaly (1976), que os cátions estão dispostos conforme o modelo pseudotrimolecular, podendo migrar para o modelo tipo parafina com diferentes ângulos, pois o modelo pseudotrimolecular é considerado instável devido a repulsão eletrostática presente neste arranjo. A amostra com maior espaço basal (C₁₆TAB 4 / $d = 4,03$ nm) por apresentar valor que excede os valores sugeridos para o modelo pseudotrimolecular, favorece um arranjo tipo parafina com diferentes ângulos, modelo este proposto por Bergaya (2006). A mesma análise é realizada para as organovermiculitas de DDAC (C₁₂). Com espaços basais superiores a 2,2 nm (pseudotrimolecular), estas organovermiculitas também possuem arranjo tipo parafina com diferentes ângulos. O ângulo formado entre a molécula e a parede da argila, depende da repulsão entre as moléculas do tensoativo.

As organovermiculitas modificadas com microemulsão apresentaram espaçamentos basais distintos. A amostra DDAC M1A apresentou um espaço basal de 3,1 nm, enquanto a DDAC M1B apresentou valores similares as organovermiculitas modificadas por solução de DDAC. Essa diferença no espaço basal sugere que a ordem da introdução dos constituintes do sistema para a produção de organovermiculita, neste caso, interferiu na formação das microestruturas. Como na literatura não existe nenhum modelo proposto para argilas organofilizadas por microemulsão, acredita-se que a localização da micela seja realizada conforme mostra a Figura 41.

Figura 41. Localização da micela direta entre as lamelas da vermiculita.



Fonte: autor.

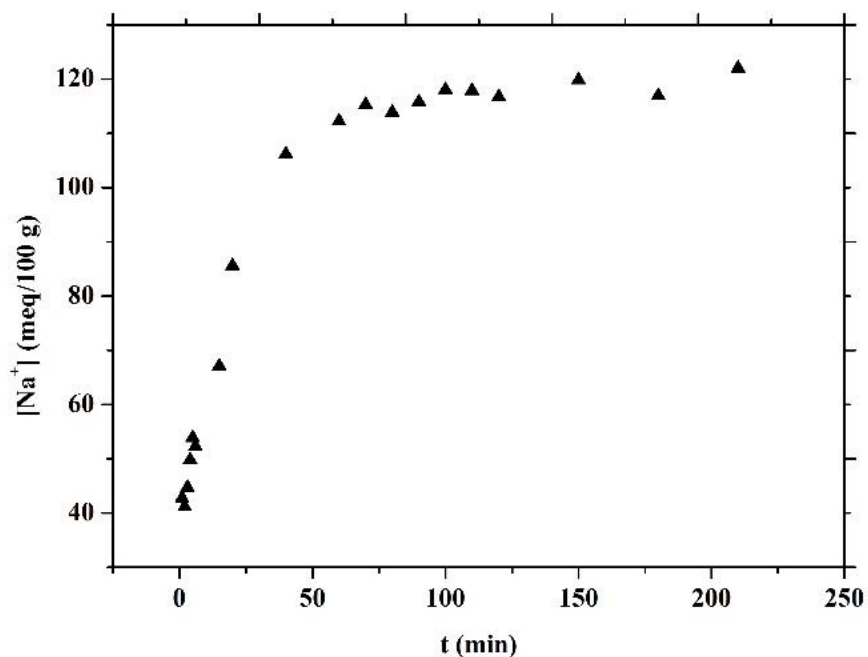
De acordo com a Figura 41, as micelas diretas com sua parte hidrofílica e catiônica voltada para a parede interna da argila, localiza-se entre as lamelas favorecendo a expansão entre elas. A introdução das micelas confere uma hidrofobização da vermiculita através da

introdução conjunta do tensoativo e do hidrocarboneto. A organovermiculita DDAC M1A apresentou um espaço basal de 3,10 nm, o que sugere a formação de uma monocamada micelar já que a microemulsão utilizada possuía diâmetro de partícula máximo de 1,4 nm.

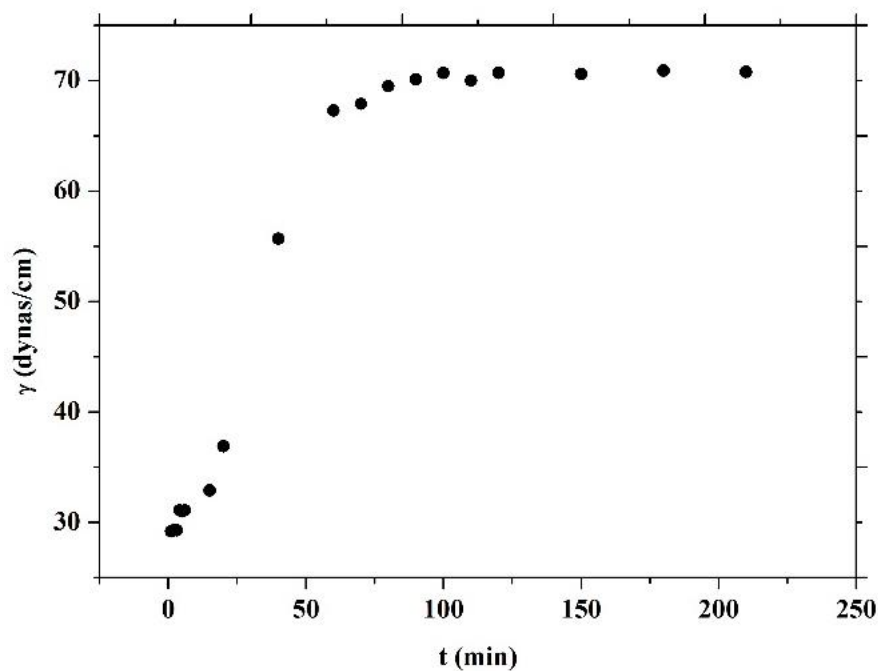
5.3. Cinética de organofilização por meio de tensoativo DDAC em solução

A cinética foi realizada para avaliar a taxa de adsorção do tensoativo DDAC na obtenção de organovermiculitas. Este estudo verificou quanto de sódio migra da vermiculita para solução de troca, rica em cátions orgânicos (DDA^+), através da análise de absorção atômica da solução e também avaliou a variação da tensão superficial da mesma solução à medida que a troca catiônica estava sendo realizada, em função do tempo. A concentração inicial da solução de tensoativo, isenta de sódio (Na^+), foi de $0,0226 \text{ mol L}^{-1}$ ($5 \text{ g L}^{-1} / \gamma = 27,8 \text{ dynas/cm}$), concentração esta, de acordo com estudos anteriores (item 5.2.4), garantia que todo o tensoativo iria migrar para a vermiculita. Os ensaios foram realizados a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura utilizada, neste trabalho, na produção de organovermiculitas. A Figura 42 apresenta o efeito do tempo de contato na produção da organovermiculita de DDAC, bem como mostra a evolução da troca catiônica (TC) em função do tempo, através da concentração de sódio na solução (Figura 36a), e de medidas de tensão superficial (Figura 42b). Os resultados revelam que a troca completa acontece na primeira hora do experimento. Após este tempo, a troca chega a um estado de equilíbrio onde a velocidade que o cátion DDA^+ migra para a vermiculita é a mesma que o cátion Na^+ migra para a solução.

Figura 42. Influência do tempo de contato na síntese da organovermiculita de DDAC:

(a) TC = $[\text{Na}^+]$ (b) Tensão superficial.

(a)



(b)

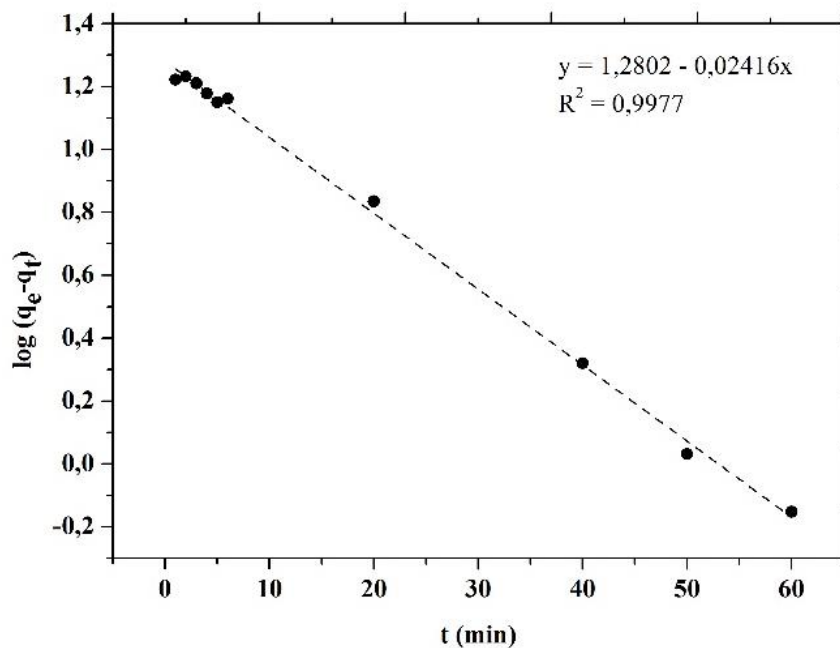
Fonte: autor.

No equilíbrio, após a troca completa, foi calculada a troca catiônica máxima, obtida a partir da concentração de sódio, igual a 122 meq/100 g. A tensão superficial obtida após o equilíbrio foi de 71,2 dynas/cm.

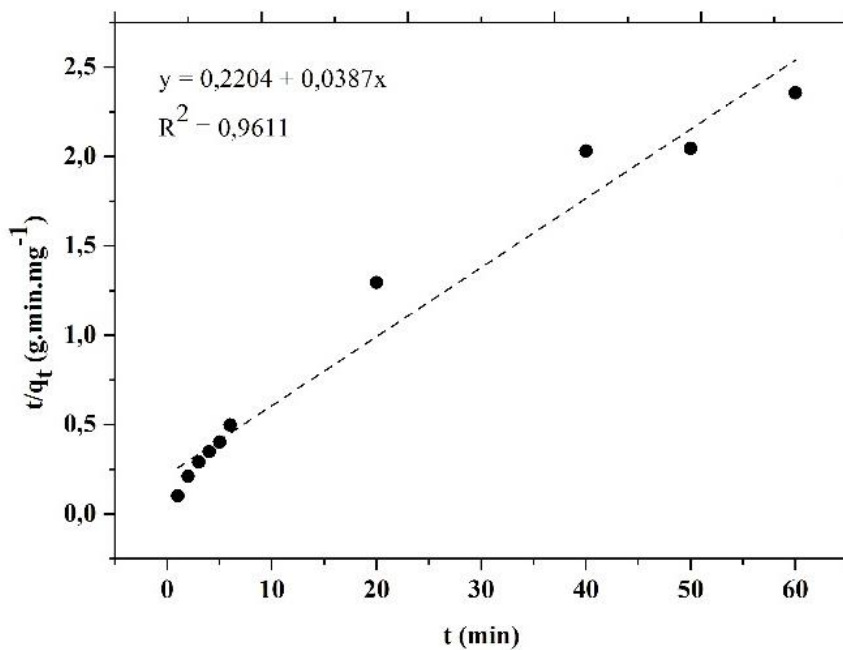
Com o objetivo de caracterizar a cinética de organofilização da vermiculita utilizando o DDAC em solução, os dados foram examinados de acordo com as equações de dois modelos cinéticos: o modelo de pseudo-primeira-ordem (Equação 4) e o modelo de pseudo-segunda-ordem (Equação 5) (YU, 2010).

A Figura 43 mostra os dados obtidos quando foram aplicados os modelos cinéticos.

Figura 43. Modelos cinéticos na síntese de organovermiculita de DDAC.



(a)



(b)

Fonte: autor.

Os modelos foram aplicados com base nos valores de concentração de sódio na solução, proporcional a quantidade de tensoativo que migrou para a vermiculita.

Como mostra a Figura 43, o modelo cinético de *pseudo-primeira-ordem*, exibe o melhor coeficiente de correlação ($R^2 > 0,997$), enquanto o de *pseudo-segunda-ordem*, apresenta um coeficiente de correlação de 0,961. A Tabela 17 apresenta os valores da constante de velocidade, k (1/min) e a quantidade de sódio em solução no equilíbrio, q_e (mg/g).

Tabela 17. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para a cinética de adsorção do DDAC em vermiculita.

$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda-ordem		
	k_1 (x 10 ² min ⁻¹)	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	R ²	k_2 (x 10 ³ mg g ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	R ²
26,52	5,6	19,06	0,9977	6,8	25,84	0,9611

Fonte: autor.

Os parâmetros cinéticos dos modelos propostos, apresentados na Tabela 17, mostram que apesar do modelo de *pseudo-primeira-ordem* apresentar um maior coeficiente de correlação linear, a determinação dos valores da constante de velocidade e da concentração de sódio no equilíbrio sugerem que o modelo que melhor descreve o comportamento cinético da organofilização da vermiculita com DDAC é o de *pseudo-segunda-ordem*, onde o valor de q_e experimental e calculado são bem próximos, 26,52 mg g⁻¹ e 25,84 mg g⁻¹, respectivamente.

5.4. Ensaios de separação de isômeros do xileno

Os ensaios de separação de isômeros do xileno em coluna foram realizados visando verificar a eficiência do novo material produzido – as organovermiculitas obtidas a partir de modificação com solução de tensoativo e microemulsão.

Inicialmente foi desenvolvido um método analítico em cromatografia visando quantificar os isômeros separados. Neste, foram determinados os tempos de retenção dos componentes da mistura sob análise, obtido o cromatograma característico dessa mistura e determinadas as curvas de calibração para a quantificação do *meta-xileno* e *orto-xileno*. Em seguida, foi realizado um planejamento experimental com o objetivo de otimizar e avaliar os resultados obtidos.

5.4.1. Resultados analíticos em cromatografia gasosa

Para obter a composição de amostras desconhecidas e avaliar a eficiência das organovermiculitas (preparadas com solução de tensoativo e microemulsão) na separação dos isômeros do xileno foi desenvolvido um método em cromatografia gasosa, onde utilizou-se além do *m*- e *o*-xileno, o decano e o hexano, como padrões internos

5.4.1.1. Obtenção dos tempos de retenção

Para a determinação dos tempos de retenção das substâncias de interesse foram realizadas injeções das substâncias com elevado grau de pureza (hexano e decano) e dos padrões dos isômeros do xileno. Os tempos de retenção obtidos das substâncias foram resumidos na Tabela 18.

Tabela 18. Tempos de retenção do metanol, do decano e dos isômeros do xileno.

Substâncias	Tempo de retenção (min)
Hexano	7,048
<i>m</i> -xileno	15,429
<i>o</i> -xileno	16,273
Decano	20,240

Fonte: autor.

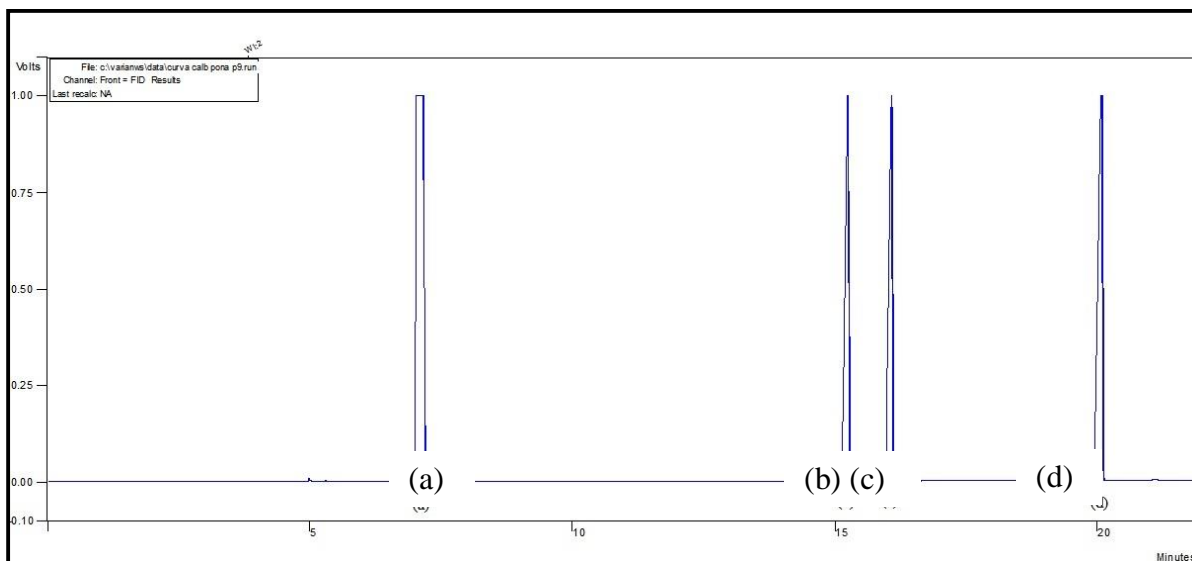
Os tempos de retenção apresentados na Tabela 18 serviram de referência para a identificação das substâncias na análise das misturas.

5.4.1.2. Construção da curva padrão de calibração.

Para a construção da curva padrão de calibração foram obtidas misturas de composições conhecidas, constituídas através da pesagem do decano (padrão interno), do hexano (solvente) e dos xilenos (analito).

Após o preparo das amostras, foram realizadas as injeções no cromatógrafo para a obtenção da área dos picos referentes a cada substância. A Figura 44 mostra um dos cromatogramas obtidos das várias análises realizadas.

Figura 44. Cromatograma característico de misturas de (a) hexano, (b) m-xileno, (c) o-xileno e (d) decano.



Fonte: autor.

De acordo com a Figura 44, pode-se comprovar que o método e a coluna cromatográfica utilizados são sensíveis a separação dos isômeros do xileno. Na eluição dos componentes da mistura a primeira substância a ser detectada é o hexano, como ele é o solvente (>97% na mistura) sua área ultrapassa os limites do cromatograma e o sinal resultante não identifica sua área real. O segundo pico é do m-xileno, o terceiro pico o o-xileno e, por último, aparece o decano após dezenove minutos de corrida. Dessa forma, todas as áreas foram determinadas e os gráficos de calibração construídos. As áreas obtidas na análise cromatográfica estão apresentadas nas Tabela 19 e 20.

Tabela 19. Áreas do pico e massa referentes à análise cromatográfica do *m*-xileno e decano.

Amostras	<i>m</i> -xileno		Decano		$m_a/m_{p.i.}$	A_a/A_{pi}
	Massa (g)	Área	Massa (g)	Área		
1	0,3086	11236006	0,4064	13911517	0,759	0,81
2	0,3050	10519656	0,3320	10862128	0,919	0,97
3	0,2018	5209657	0,2063	5138059	0,978	1,01
4	0,1160	3015728	0,1242	2082612	1,302	1,45
5	0,2261	1284801	0,2092	2365352	0,532	0,54

Fonte: autor.

Tabela 20. Área do pico e massa referentes à análise cromatográfica do o-xileno e decano.

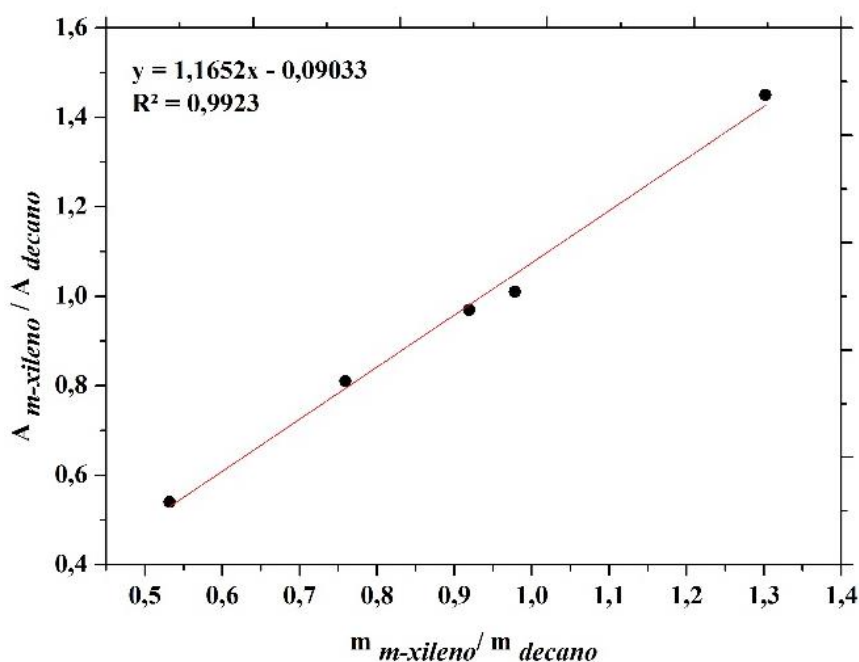
Amostras	o-xileno		Decano		$m_a/m_{p.i.}$	$A_a/A_{p.i.}$
	Massa (g)	Área	Massa (g)	Área		
1	0,1102	5083046	0,5315	16302250	0,21	0,31
2	0,1965	10406483	0,4064	10862128	0,91	0,96
3	0,3031	10870086	0,3320	5138059	2,02	2,12
4	0,4158	4100923	0,2063	2082612	1,90	1,97
5	0,5312	1731574	0,1242	2365352	0,66	0,73
6	0,2228	815306	0,2092	1014447	0,75	0,80

Fonte: autor.

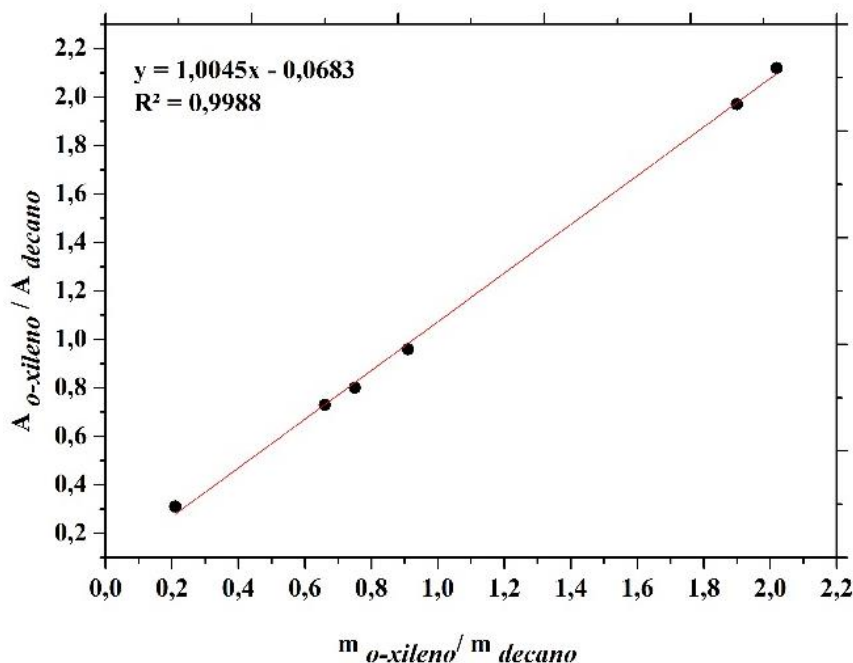
Os dados apresentados nas Tabelas 19 e 20 revelam as áreas correspondentes para cada substância analisada. Como pode ser observado foi possível determinar as áreas dos diferentes isômeros e dos padrões internos. Com a área e a massa foram determinadas as relações entre as áreas e as massas para construir o gráfico de calibração.

As curvas padrão de calibração obtidas estão mostradas na Figura 45.

Figura 45. Curvas de calibração: (a) m-xileno e (b) o-xileno.



(a)



(b)

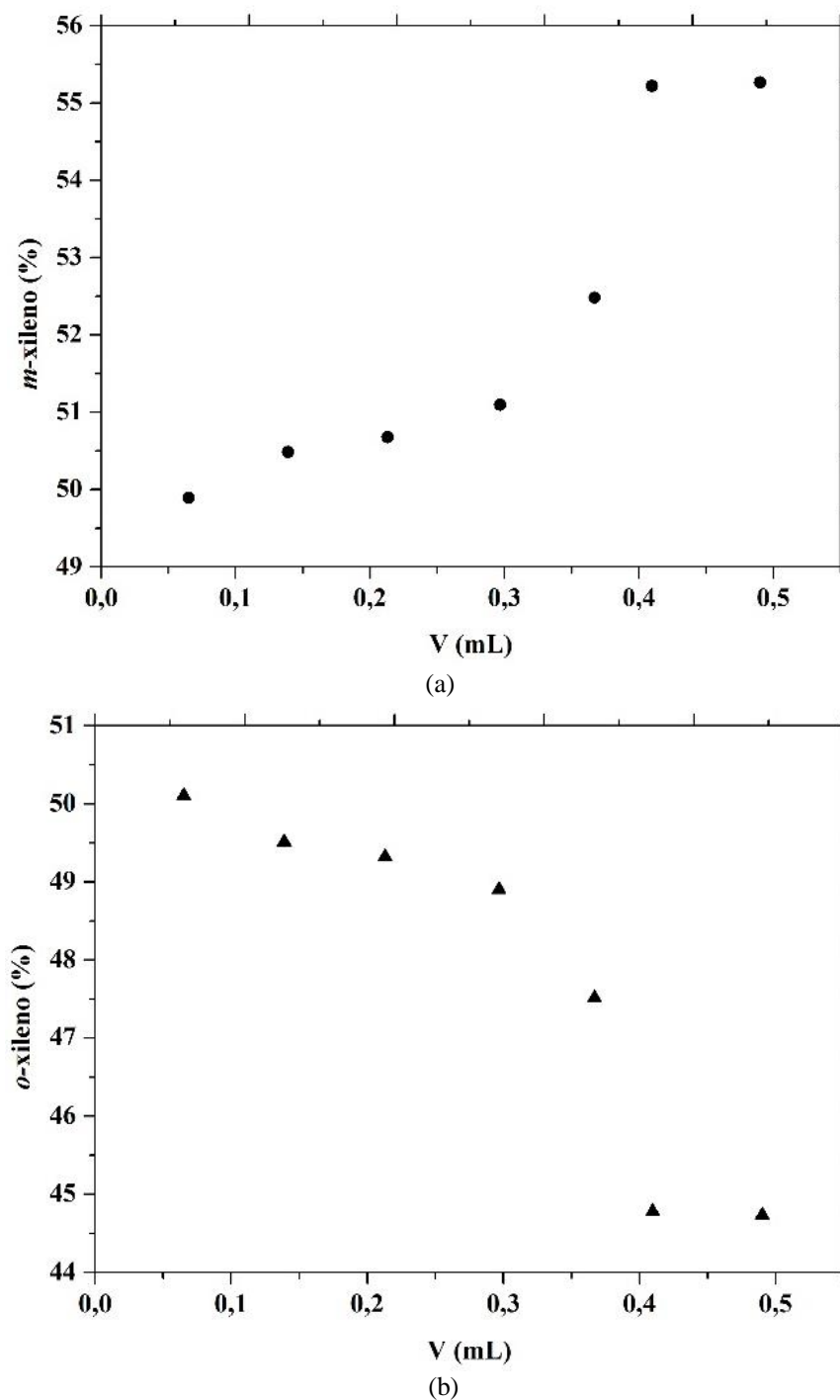
Fonte: autor.

As curvas padrão de calibração (Figura 45), apresentaram um bom coeficiente de correlação ($>0,99$), sendo observado que todos os pontos flutuam sobre uma linha de tendência linear. As equações fornecidas permitem, através da análise cromatográfica de uma amostra de concentração desconhecida contendo o *meta*- e *orto*-xileno, obter informações sobre a quantidade de cada isômero na amostra.

5.4.2. Aplicação de método cromatográfico na detecção dos isômeros do xileno.

No primeiro ensaio realizado foi utilizada uma mistura com 50% (m/m) de *o*-xileno e 50% (m/m) de *m*-xileno, e uma coluna composta por 1g de organovermiculita (DDAC M1).

Os gráficos da Figura 46 mostram a relação da concentração dos isômeros em relação ao volume eluído.

Figura 46. Gráficos da concentração em relação ao volume: (a) *m*-xileno e (b) *o*-xileno.

Fonte: autor.

Os gráficos da Figura 46 mostram que há coeluição do *o*-xileno e *m*-xileno e revelam a maior afinidade da organovermiculita pelo *o*-xileno, a mistura ficou mais concentrada em *m*-xileno (mais 5%) do que em *o*-xileno.

5.4.2.1. Planejamento experimental

Com o objetivo de avaliar se a concentração da amostra e a quantidade de organovermiculita tinham influência nos resultados de separação dos isômeros, realizou-se um estudo estatístico, através de dois planejamentos fatoriais 2^2 com triplicata no ponto central, para avaliar tais parâmetros. Foram realizados ensaios com organovermiculita modificada com solução de tensoativo (DDAC 4) e microemulsão (DDAC M1B).

As repostas dos ensaios foram obtidas através de análise cromatográfica, na qual avaliou-se o quanto de orto-xileno ficou retido na vermiculita, já que em estudos preliminares esta substância é preferida pela argila. Os fatores investigados foram: o tipo de organovermiculita; quantidade de organovermiculita (x_1); e composição da amostra (x_2). Neste estudo não foi investigado a recuperação do isômero retido.

Foram utilizadas amostras binárias com três composições diferentes (Tabela 8). A coluna utilizada nos ensaios era formada por um tubo de vidro com 0,30 m de altura e 0,006 m de diâmetro interno. A Tabela 21 apresenta os fatores e os valores correspondentes para cada nível e os resultados obtidos para o primeiro estudo realizado – planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central utilizando organovermiculita produzida a partir de solução de DDAC 4.

Tabela 21. Resultados de planejamento 2^2 com triplicata no ponto central para a organovermiculita (DDAC 4).

Ensaio	x_1	x_2	$x_1 x_2$	orto-xileno retido (%)
1	+	-	-	1,61
2	-	-	+	10,14
3	+	+	+	0,44
4	-	+	-	9,10
5	0	0	0	5,81
6	0	0	0	5,81
7	0	0	0	5,43

Fonte: autor.

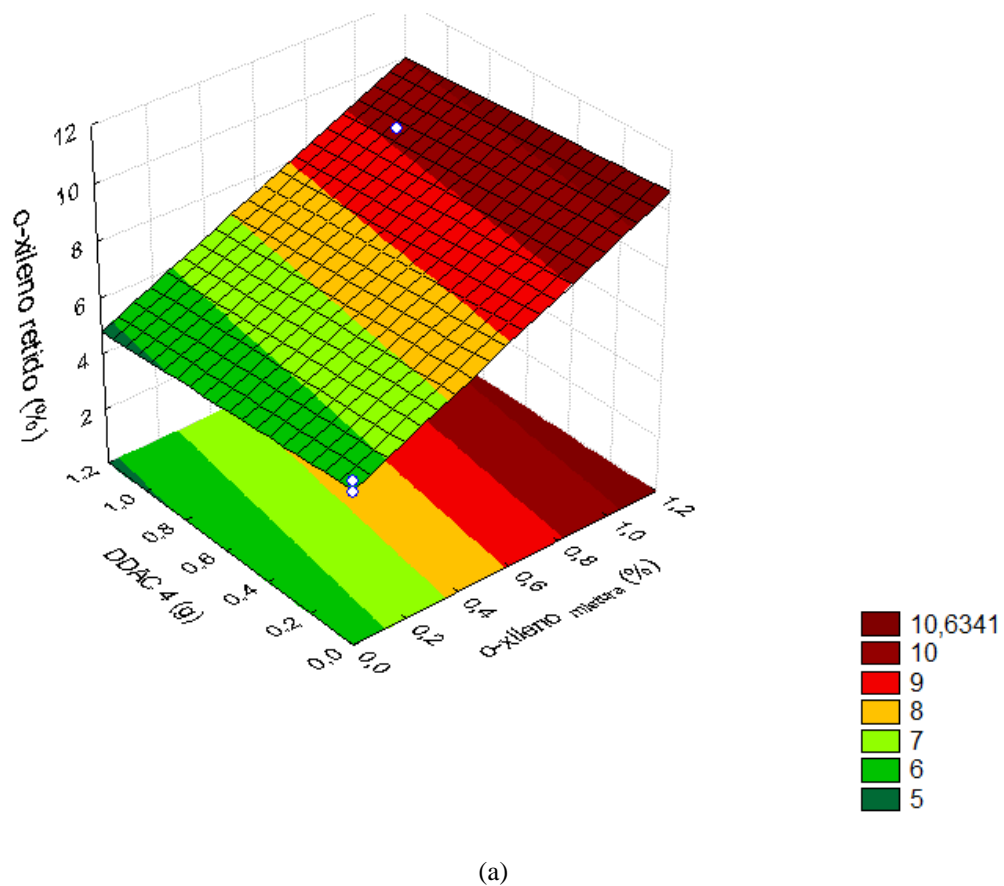
A Tabela 21 mostra a matriz de experimentos e o percentual de orto-xileno retido em coluna, obtidos experimentalmente em cada combinação de níveis. Foram realizados sete experimentos, sendo três repetições no ponto central. Esse planejamento, em triplicata no ponto central, permitiu verificar se há ou não ajuste para um modelo linear.

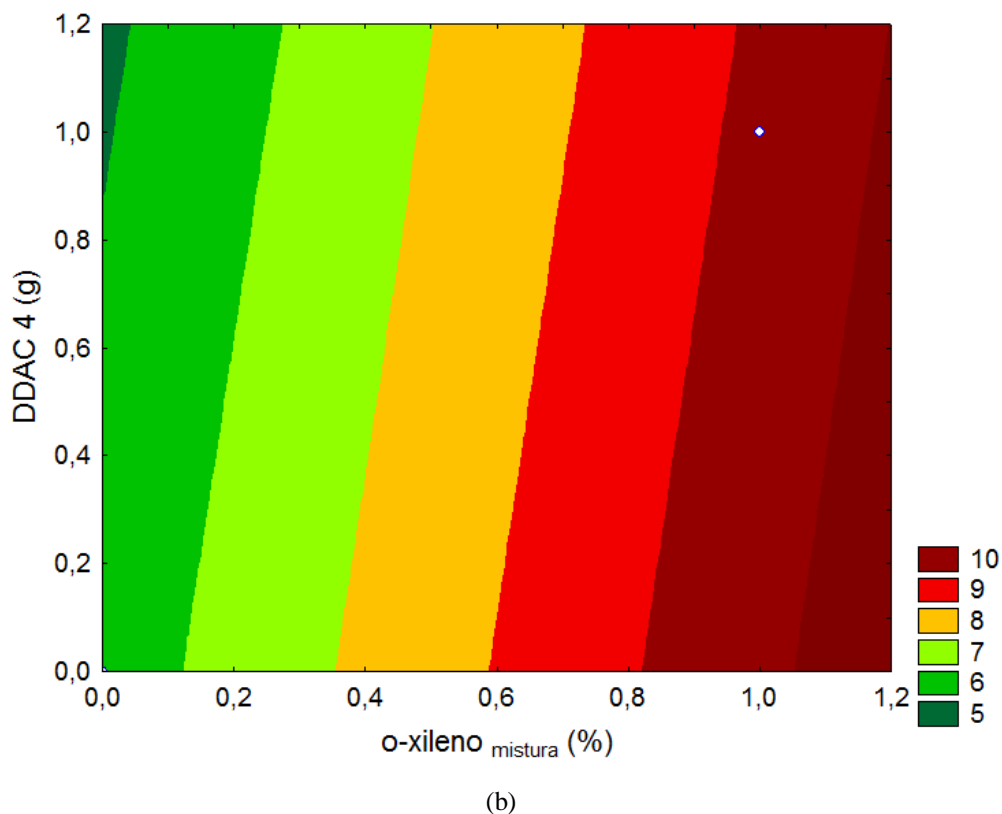
Com o auxílio do software, os dados foram analisados e o modelo proposto está descrito na Equação 7.

$$y = 5,477 + 4,298.x_1 - 0,553.x_2 \quad (7)$$

Na Equação 8, os valores numéricos dos coeficientes são os estimadores dos parâmetros dos modelos e x_1 e x_2 são os fatores codificados. O valor da média dos resultados (\bar{y}) apresentados na Tabela 23 é igual a 5,477. A Figura 47 mostra a superfície de resposta e as curvas de nível do modelo descrito para a Equação 8.

Figura 47. Superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) do plano descrito pela Equação 7.





Fonte: autor

Após a obtenção do modelo foram calculadas as interações. Para o modelo em análise, existem dois fatores e portanto, no máximo, a interação entre esses dois fatores. A Tabela 22 mostra os valores dos efeitos, os desvios padrões e o valor de p .

Tabela 22. Valores dos efeitos, desvio padrão e intervalos de confiança.

Fator	Efeitos	Desvio Padrão (Erro puro)	t_2	p	Limites de confiança	
					-	+
Média	5,471	0,08292	66,05	0,00023	5,120	5,834
x_1	8,595	0,21939	39,18	0,00065	7,651	9,539
x_2	-1,105	0,21939	-5,04	0,03723	-2,049	-0,161
x_1x_2	0,065	0,21939	0,30	0,79496	-0,879	1,009

Fonte: autor.

Os valores dos efeitos revelam que a concentração de o-xileno (%) na mistura inicial é bem mais significativo que a quantidade de organovermiculita (DDAC 4) utilizada nos experimentos. O valor de “ t ” foi obtido pela divisão do efeito pelo desvio padrão e é

necessário no cálculo de “*p*”, que significa o menor nível de significância em que os efeitos são significantes. Como o nível de significância considerado nesta análise foi de 95%, um efeito para ser considerado estatisticamente significativo, o valor de “*p*” correspondente deve ser menor que 0,05. Os valores de “*p*” apresentados, revelam que tanto a concentração de isômeros como a massa de isômeros são significativos, mas a interação entre esses dois fatores não é estatisticamente significativa. Através da determinação dos intervalos de confiança obtido pela distribuição “*t Student*”, a interação entre os fatores também não é considerada estatisticamente significativa, pois o intervalo de confiança inclui o valor zero (-0,879 a 1,009). O cálculo do intervalo de confiança foi obtido de acordo com o Equação 8.

$$\hat{\eta} - t_2.s(\text{efeito}) < \eta < \eta + t_2.s(\text{efeito}) \quad (8)$$

Para avaliar numericamente a qualidade do ajuste do modelo é necessário realizar a *Análise de Variância* (ANOVA). Para isso, foi necessário decompor algebricamente os desvios das resposta em relação à média global de acordo com a Equação 9.

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (9)$$

Na Equação 9, o y_i é o valor dos resultados dos diferentes ensaios; \hat{y}_i é o valor dos resultados dos diferentes ensaios obtidos a partir do modelo e \bar{y} é a média global. A Tabela 23 apresenta os valores calculados da decomposição algébrica dos desvios.

Tabela 23. Desvios dos resultados em relação à média global.

y_i	\hat{y}_i	$y_i - \bar{y}$	$\hat{y}_i - \bar{y}$	$y_i - \hat{y}_i$
1,61	1,732143	-3,867	-3,74	-0,122143
10,14	10,32714	4,663	4,85	-0,187143
0,44	0,627143	-5,037	-4,85	-0,187143
9,1	9,222143	3,623	3,75	-0,122143
5,81	5,477143	0,333	1,43E-07	0,332857
5,81	5,477143	0,333	1,43E-07	0,332857
5,43	5,477143	-0,047	1,43E-07	-0,047143

Fonte: autor.

A partir dos dados da Tabela 23 pode-se fazer uma primeira análise em relação ao modelo proposto, a primeira parcela, $(\hat{y}_i - \bar{y})$, revela o desvio da previsão feita pelo modelo; a segunda parcela, $(y_i - \hat{y}_i)$, é a diferença do valor observado e o valor previsto e quando se

tem um modelo bem ajustado, esses devem ser pequenos, como é o caso dos valores apresentados. Para calcular numericamente o coeficiente de determinação do modelo, R^2 , e avaliar se o modelo proposto é aplicável ao estudo, foi necessário calcular a soma de quadrados dos desvios, ou somas quadráticas: soma quadrática em torno da média (SQ_T); soma quadrática devida à regressão (SQ_R) e a soma quadrática residual (SQ_r); de acordo com as equações de 10 a 12.

$$\sum(y_i - \bar{y})^2 = \sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum(y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (10)$$

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (11)$$

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (12)$$

A Tabela 24 mostra os valores das somas quadráticas e o coeficiente de determinação do modelo

Tabela 24. Somas quadráticas e coeficiente de determinação para o modelo (DDAC 4).

SQ_T	SQ_R	SQ_r	R^2
75,42	75,10	0,32	0,9957

Fonte: autor

O coeficiente de determinação do modelo (Tabela 24) revela que 99,57% da variação total em torno da média é explicada pelo modelo. Apenas uma pequena parcela da variação das resposta em torno da média, o modelo não consegue reproduzir (0,42%).

Baseado nas somas quadráticas calculadas e o número dos respectivos graus de liberdade foram obtidas as médias quadráticas. A Tabela 25 apresenta os dados obtidos com o auxílio do software, para uma ANOVA com 95% de confiança.

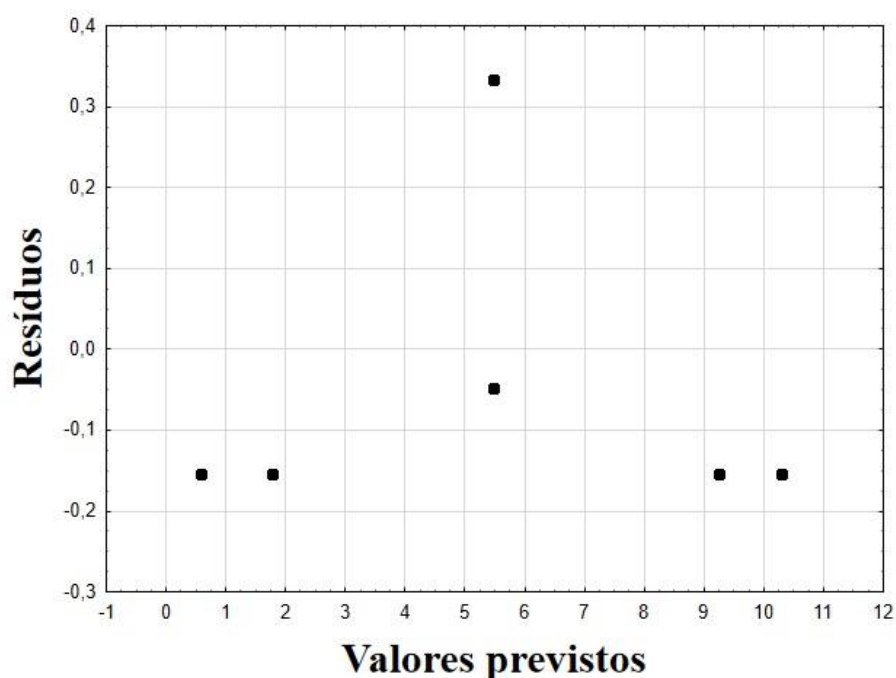
Tabela 25. Análise de variância e teste F para os resultados da DDAC 4.

Fonte de variação	SQ	Número de g.l.	MQ	F _{calculado}	F _{tabela (95%)}
Regressão	75,09928	3	25,0331	235,0761	9,28
Resíduos	0,319468	3	0,10649		-
Falta de ajuste	0,223201	1	0,2232	4,6371	18,51
Erro puro	0,09627	2	0,04813		
Total	75,42	6			

Fonte: autor.

Os resultados da Tabela 25 contêm além dos valores das somas quadráticas (SQ), apresentados anteriormente, o número de graus de liberdade (g. l), as médias quadráticas (MQ) e o teste F para 95% de confiança. O teste F é aplicado para avaliar se a regressão realizada é significativa e o seu emprego pressupõe uma distribuição normal de resíduos. O gráfico da Figura 48 mostra esta distribuição. Realizando o quociente entre a média quadrática por falta de ajuste e a média quadrática dos resíduos, pode-se avaliar se a regressão é ou não significativa ($F_{\text{calculado}}$). Comparando o resultado obtido, com o resultado tabelado verifica-se que o valor tabelado é muito maior que o calculado. Se o valor tabelado for maior que o calculado, o modelo está bem ajustado, caso contrário, o modelo não pode ser aplicado como preditivo.

Figura 48. Distribuição normal dos resíduos para DDAC 4.



Fonte: autor.

Para a organovermiculita produzida utilizando a microemulsão (DDAC M1B) foi realizada a mesma análise estatística. A Tabela 26 apresenta os fatores e os valores correspondentes para cada nível e os resultados obtidos para o primeiro estudo realizado – planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central utilizando a organovermiculita DDAC M1B.

Tabela 26. Resultados de planejamento 2^2 com triplicata no ponto central para a organovermiculita DDAC M1B.

Ensaio	x_1	x_2	$x_1 x_2$	orto-xileno retido (%)
1	+	-	-	14,1971
2	-	-	+	9,1541
3	+	+	+	13,1644
4	-	+	-	2,5466
5	0	0	0	6,2869
6	0	0	0	6,3868
7	0	0	0	6,4128

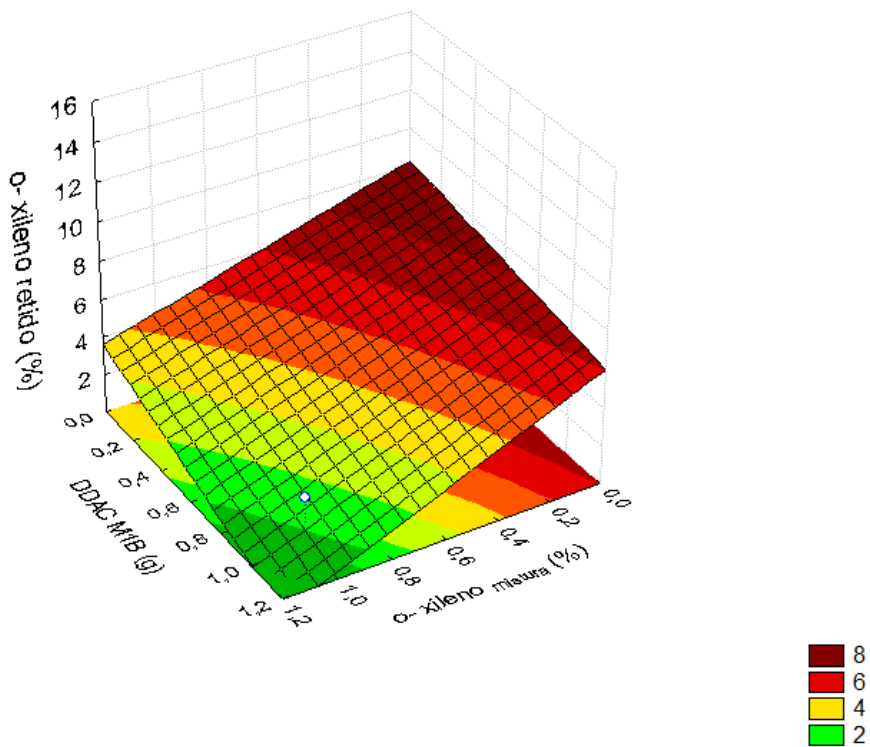
Fonte: autor.

A Tabela 26 mostra a matriz planejamento e o percentual de orto-xileno retido na coluna, com o auxílio do software, os dados foram analisados e o modelo proposto está descrito na Equação 13.

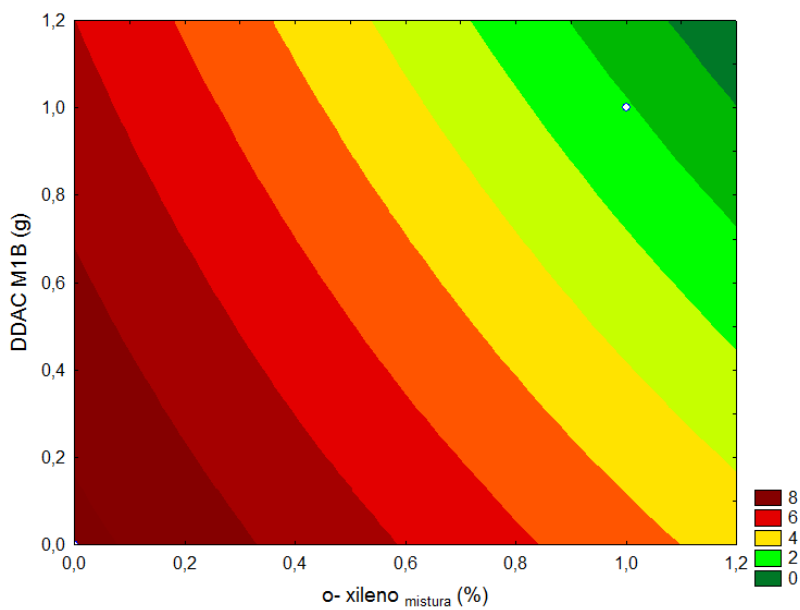
$$y = 8,3070 - 3,9152 \cdot x_1 - 1,9101 \cdot x_2 - 1,3937 x_1 x_2 \quad (13)$$

Na Equação 14, os valores numéricos dos coeficientes são os estimadores dos parâmetros dos modelos e x_1 e x_2 são os fatores codificados. O valor da média dos resultados (\bar{y}) apresentados na Tabela 27 é igual a 8,307. A Figura 49 mostra a superfície de resposta e as curvas de nível do modelo descrito para a Equação 13.

Figura 49. Superfície de resposta (a) e as curvas de nível (b) do plano descrito pela Equação 13.



(a)



(b)

Fonte: autor

Após a obtenção do modelo foram calculadas as interações. Para o modelo em análise, existem dois fatores e portanto, no máximo, a interação entre esses dois fatores. A Tabela 27 mostra os valores dos efeitos, os desvios padrões e o valor de “p”.

Tabela 27. Valores dos efeitos, desvio padrão e intervalos de confiança.

Fator	Efeitos	Desvio Padrão (Erro puro)	t_2	p	Limites de confiança	
					(-)	(+)
Média	8,30696	0,025122	330,665	0,000009	8,19887	8,41505
x_1	-7,83040	0,066467	-117,810	0,000072	-8,11638	-7,54442
x_2	-3,82010	0,066467	-57,474	0,000303	-4,10608	-3,53412
x_1x_2	-2,78740	0,066467	-41,937	0,000568	-3,07338	-2,50142

Fonte: autor.

Os valores dos efeitos revelam que a concentração de *o*-xileno (%) na mistura inicial também é mais significativo que a quantidade de organovermiculita (DDAC M1B) utilizada nos experimentos. Os valores de “p”, com nível de significância de 95%, revelam que a concentração de isômeros, a quantidade de organovermiculita e a interação entre esses dois fatores são significativos. Através da determinação dos intervalos de confiança obtidos pela distribuição “*t Student*”, os fatores e a interação entre eles é considerada estatisticamente significativa, pois os intervalos de confiança obtidos não incluem o valor. O coeficiente de determinação do modelo calculado foi de 0,8081, o que significa que 80 % da variação total em torno da média é explicada pelo modelo.

Os planejamentos estatísticos realizados revelaram que tanto a concentração da mistura inicial como a quantidade de organovermiculita são significativos na separação da mistura binária dos isômeros *o*-xileno e *m*-xileno. O ponto ótimo, de acordo com o planejamento descrito, é atingido quando se aplica uma quantidade menor de organovermiculita – DDAC M1B (1g) e uma mistura de orto- e meta-xileno, na qual a concentração de xileno é de 33,3%.

Capítulo 6

Conclusão

6. CONCLUSÃO

Este trabalho propôs-se a modificar a vermiculita utilizando tensoativo e microemulsão para a aplicação na separação dos isômeros do xileno. Com base nos estudos realizados pode-se concluir que:

- A utilização de medidas de tensão superficial foi eficiente na escolha dos tensoativos cloreto de dodecilamônio (DDAC) e brometo de cetiltrimetilamônio (C₁₆TAB).

- As duas técnicas de obtenção da organovermiculita modificadas foram satisfatórias, e através das técnicas de caracterização comprovou-se que a modificação levou à mudança nas propriedades da vermiculita.

- O tratamento da vermiculita com solução de tensoativos em diferentes concentrações e com sistemas microemulsionados permite concluir que após o contato com as soluções (tensoativo e microemulsão) a vermiculita não perde suas características de estrutura lamelar e que quanto maior a concentração da solução de tensoativos maior a área superficial da organovermiculita.

- A organovermiculita obtida pelo tratamento com microemulsão pode ser aplicada em sistemas hidrofóbicos que poderão ser beneficiados pelas propriedades da vermiculita e das microemulsões.

- O estudo da cinética de organofilização com o tensoativo DDAC pode comprovar que o equilíbrio da troca é atingido em 75 minutos, sendo descrito pelo modelo cinético de *pseudo-segunda-ordem*.

- O estudo de separação de misturas binárias dos isômeros do xileno pode comprovar uma maior afinidade química das organovermiculitas pelo *o-xileno*.

- Os estudos estatísticos identificaram que a organovermiculita modificada por microemulsão reteve mais *o-xileno* que a organovermiculita produzida utilizando solução de tensoativo.

- O maior percentual de *o-xileno* retido (14,19%) foi obtido quando se utilizou 1 g da organovermiculita (DDAC M1B) e uma mistura de isômeros com 33,33% de *o-xileno*.

Este trabalho é o primeiro que utiliza microemulsão na modificação de uma argila e mostrou-se uma alternativa eficiente na mudança estrutural da vermiculita com a incorporação de agregados micelares entre as lamelas e, conseqüente alteração em suas propriedades.

Referências

7. REFERÊNCIA

ABATE, G., MASINI, J.C. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. **J. Agric. Food Chem**, v. 53, p. 1612–1619, 2005.

ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. 2 ed. São Paulo/ Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 324 p, 1973.

ACCHAR, W. **Materiais cerâmicos: caracterização e aplicações**. 1 ed. Natal: EDUFRN, 2006.

ALAERTS, L.; MAES, M.; GIEBELER, L.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A.; DENAYER, J. F. M.; KIRSCHHOCK, C. E. A.; DE VOS, D. E. Selective adsorption and separation of ortho-substituted alkylaromatics with the microporous aluminum terephthalate MIL-53. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 43, p. 14170-14178, 2008.

ALMEIDA, R. K. S. **Híbridos inorgânico-orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas - Adsorção e calorimetria**. 2008. 87p. Dissertação de Mestrado - CCEN, UFPB, João pessoa, 2008.

ANTOS, G. J.; FLINT, N. J. **Separation of ortho-xylene**. US n. 4.529.828. Jul. 16 de 1985.

ARAÚJO, R. S. **Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais: aplicado às reações de sulfatação e epoxidação**. 217p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ-PPGEQ, Natal, 1994.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactants systems**. 1 ed. London: Chapman and Hall, 1985.

BAERTSCH, C. D.; FUNKE, H. H.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Permeation of aromatic hydrocarbon vapors through silicalite-zeolite membranes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 18, p. 7676-7679, 1996.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos - Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. São Paulo: Editora da Unicamp, 2001.

BECERRO, A. I.; CASTRO, M. A.; THOMAS, R. K. Solubilization of toluene in surfactant bilayers formed in the interlayer space of vermiculite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 119, n. 1, p. 189-194, 1996.

BERGAYA, F., LAGALY, G., VAYER, M. Cation and anion exchange. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam, p. 979–1001, 2006.

BERGAYA, F., THENG, B. K. G. & LAGALY, G. Ed. 2006. **Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science Series**, v. 1. 1224 p, 2006.

- BERTELLA, F.; ACORSI, M.; BIESEKI, L.; SCHERER, R. P.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; LENGELER, H. C. M. **Determinação da capacidade de troca catiônica em argilas.** XVI Encontro de química da região sul, novembro de 2008.
- BERTHOD, A. J. **Structures physico-chimiques des milieux disperses: mices, emulsions et microemulsions.** J. Chem Phys, v. 5, p. 80, 1883.
- BHAGWAT, V. W.; PIPADA, M.; CHOUBE, A.; JONNALADGADDA, S. B.; PARE, B. **A Fixed Time Kinetic and Spectrophotometric Method for the Determination of [C16TAB].** Bull. Korean Chem. Soc., v. 23, n. 12, p. 1816-1818, 2002.
- BRZOSTOWSKA, E.; MILEWSKI, M.; BERAK, J. M. Application of Zeolite ZSM-5 for Separation of Xylene Mixture and Ethylbenzene. **Przemysl Chemiczny** v. 60, n. 2, p. 95-96, 1981.
- CASTILLO, J. M.; VLUGT, T. J. H.; CALERO, S. Molecular simulation study on the separation of xylene isomers in MIL-47 metal - Organic frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 49, p. 20869-20874, 2009.
- CHAIKO, D. J. New poly(ethylene oxide)-clay composites. **Chem. Mater.**, v. 15, n. 1, p. 1105-1110, 2003.
- CHMIELARZ, L.; KUSTROWSKIA, P.; PIWOWARSKA, Z.; DUDEK, B.; GIL, B.; MICHALIK, M. Montmorillonite, vermiculite and saponite based porous clay heterostructures modified with transition metals as catalysts for the DeNOx process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p. 331-340, 2009.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-142, 2007.
- DALTIN, D. **Tensoativos - Química, propriedades e aplicações.** 1 ed. São Paulo: Blucher, 2011.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DENG, Z.; NICOLAS, C. H.; GUO, Y.; GIROIR-FENDLER, A.; PERA-TITUS, M. Synthesis and characterization of nanocomposite B-MFI-alumina hollow fibre membranes and application to xylene isomer separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 133, n. 1-3, p. 18-26, 2010.
- EBERLY, P. E.; AREY, W. F. **Separation of para-xylene.** US n. 3.126.425. 24 de março de 1964.
- EVANS, D. F.; WENNERSTRÖM, H. **The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet.** New York: VHC Publishers, 1994.
- FERNÁNDEZ, M. J.; FERNÁNDEZ, M. D.; ARANBURU, I. Poly(l-lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1257–1267, 2013.

- FERREIRA, M. J. D. **Argilominerais puro e quimicamente modificados como adsorventes para corantes catiônicos**. 2009. 80f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa, 2009.
- FERREIRA, R. B.; SCHEETZ, PERRY M.; FORMIGA, ANDRE L. B. Synthesis of amine-tagged metal-organic frameworks isostructural to MIL-101(Cr). **RSC ADVANCES**, v. 3, n. 26, p. 10181-10184, 2013.
- FINSY, V.; KIRSCHHOCK, C. E. A.; VEDTS, G.; MAES, M.; ALAERTS, L.; DE VOS, D. E.; BARON, G. V.; DENAYER, J. F. M. Framework breathing in the vapour-phase adsorption and separation of xylene isomers with the metal-organic framework MIL-53. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 31, p. 7724-7731, 2009.
- FROST, R. L.; ZHOU, Q.; HE, H.; XI, Y. An infrared study of adsorption of para-nitrophenol on mono-, di- and tri-alkyl surfactant intercalated organoclays. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 69, n. 1, p. 239-244, 2008.
- GILLMAN, G.P.; BRUCE, R.C.; DAVEY, B.G.; KIMBLE, J.M.; SEARLE, P.L.; SKJEMSTAD, J.O. A comparison of methods used for determination of cation exchange capacity. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 14, n. 11, p. 1005-1014, 1983.
- GREGG, S. J.; DANIELLI, U. F.; PANKHURST, K. G. A.; RIDDIFORD, A. C. **Surface Phenomena in Chemistry and Biology**. Londres: Ed. Pergamon, 1958.
- GRIFFIN, W. C. Classification of surface -active agents by "HLB". **Journal of Cosmetic Science** v. 1, n. 5, p. 311-326, 1949.
- GU, Z. Y.; JIANG, D. Q.; WANG, H. F.; CUI, X. Y.; YAN, X. P. Adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene on two Zn-terephthalate metal-organic frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 1, p. 311-316, 2010.
- GUO, G. Q.; CHEN, H.; LONG, Y. C. Separation of p-xylene from C8 aromatics on binder-free hydrophobic adsorbent of MFI zeolite. I. Studies on static equilibrium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, n. 1-2, p. 149-161, 2000.
- GRIM, R. E., Clay Mineralogy, 2ª Ed., McGraw-Hill International Series in the Earth and Planetary Sciences, McGraw-Hill Book Company, 1968.
- HACKETT, E.; MANIAS, E.; GIANNELIS, E. P. *J Chem Phys*, v. 108, p. 7410–7415, 1998.
- HE, H.; FROST, R. L.; BOSTROM, T.; YUAN, P.; DUONG, L.; YANG, D.; XI, Y. KLOPROGGE, J. T. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading. **Applied Clay Science**, v. 31, n., p. 262-271, 2006.
- HEALTH, C. (1986) **Toluene, ethylbenzene and the xylene**. 01 - 03. Available at: <http://dsp.pwgscc.gc.ca/Collection/H48-10-1-78-1988E.pdf>. Accessed on: 10 November 2011.
- HOFF, M. C.; BURNEY, D. E. **Separation of xylene isomers**. US n. 2.848.517. 19 de agosto de 1958.

- HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. Oxford: Clarendon Press, 1995.
- İŞÇI, S.; USLU, Y. O.; ECE, Ö. I. The characterizations of rheological, electrokinetical and structural properties of ODTABr/MMT and HDTABr/MMT organoclays. **Materials Characterization**, v. 60, n. 5, p. 432-436, 2009.
- JANSEN, K. C.; COKER, E. N. Zeolitic membranes. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 65-68, 1996.
- KRAFFT, F.; WIGLOW, H. Über das Verhalten der Fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. III-Die Seifen also Krystalloide. IV-Die Seifen als Cholloide. **Berichte Dtsch. Chem. Gesellsch**, v. 28, n., p. 2566-2573, 1985.
- LAGALY G.; WEISS A. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. *Proc. Int. Clay Conf., Tokyo*, p. 173-187, 1969.
- LAGALY, G., FERNANDEZ, G. M.; WEISS, A. **Problems in layer-charge determination of montmorillonites**. *Clay Miner.* v. 11, p. 173-187, 1976.
- LAKE, G. R.; MCDOWELL, J. M. **Azeotropic separation of xylene isomers**. US n. 2.456.561. 14 de dezembro de 1948.
- LANÇAS, F. M. Validação de métodos cromatográficos de análises. São carlos: RiMa, 2004.
- LIU, R.; FROST, R. L.; MARTENS, W. N. YUAN, Y. Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 327, n. 2, p. 287-294, 2008.
- LUCENA NETO, M. H. **Estudo da influência de tensoativos em sistemas microemulsionados na extração de gálio e alumínio**. 2005. 136f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, 2005.
- MACHADO, D. **Simulação da produção de para-xileno**. 2009. 178f. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto - ISEP, 2009.
- MAHMOOD, M. E.; AL-KOOFEE, D. A. F. Effect of Temperature Changes on Critical Micelle Concentration for Tween Series Surfactant. **Global Journal of Science Frontier Research Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 1-8, 2013.
- MARTYNKOVÁ, G. S.; VALÁSKOVÁ, M.; CAPKOVÁ, P.; MATEJKA, V. Structural ordering of organovermiculite: Experiments and modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, n. 1, p. 181-287, 2007.
- MCLAUHLIN, A. R.; THOMAS, N. L. Preparation and characterization of organoclays based on an amphoteric surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, n. 1, p. 39-43, 2008.
- MEYERS, R. A. **Handbook of Petroleum Refining Processes**. 3ed. Los Angeles: McGraw-Hill Professional, 2003.

- MORBIDELLI, M.; SANTACESARIA, E.; STORTI, G.; CARRÀ, S. Separation of xylenes on Y zeolites in the vapor phase. 2. Breakthrough and pulse curves and their interpretation. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.24, p.83-88, 1985.
- MORBIDELLI, M.; STORTI, G.; CARRÀ, S. Comparison of adsorption separation processes in the liquid and vapor phase. Application to the xylene isomer mixture. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 25, n. 1, p. 89-95, 1986.
- MOREIRA, M. A.; SANTOS, J. C.; FERREIRA, A. F. P.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. Influence of the eluent in the MIL-53(Al) selectivity for xylene isomers separation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 12, p. 7688-7695, 2011a.
- MOURA, E. F. **Sistemas microemulsionados como inibidores de corrosão do aço-carbono em HCl e NaCl**. 2002. 194p. Tese (Doutorado) - DEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.
- NAMBA, S.; KANAI, Y.; SHOJI, H.; YASHIMA, T. Separation of p-isomers from disubstituted benzenes by means of shape-selective adsorption on mordenite and ZSM-5 zeolites. **Zeolites**, v. 4, n. 1, p. 77-80, 1984.
- NÉMETHY, G.; SCHERAGA, H. A. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 36, n. 12, p. 3382-3400, 1962.
- NICOLAU, M. P. M.; BÁRCIA, P. S.; GALLEGOS, J. M.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E.; CHEN, B. Single- and multicomponent vapor-phase adsorption of xylene isomers and ethylbenzene in a microporous metal-organic framework. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 30, p. 13173-13179, 2009.
- OZCAN, A.; OMEROGU, C.; ERDOGAN, Y.; OZCAN, S. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. **J. Hazard. Materials**, v. 140, p. 173-179, 2007
- PADILLA-ORTEGA, E.; LEYVA-RAMOS, R.; MENDOZA-BARRON, J. Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 10–17, 2014.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n., p. 8 - 24, 2008.
- PATAKFALVI, R.; DÉKÁNY, I. Structural properties of cationic surfactant/pentanol/water systems and their interaction with negatively charged layer silicates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 183 - 185, n. 1, p. 715-724, 2001.
- PATZKÓ, Á.; DÉKÁNY, I. Ion exchange and molecular adsorption of a cationic surfactant on clay minerals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 71, n. 3, p. 299-307, 1993.
- PLACHÁ, D.; MARTYNKOVÁ, G. S.; RÜMMELI, M. H. Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 327, n. 2, p. 341-347, 2008.

- RANCE, D. G.; FRIBERG, S. Micellar solutions versus microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 60, n. 1, p. 207–209, 1977.
- RIEBE, B.; BUNNENBERG, C. Influence of temperature pre-treatment and high-molar saline solutions on the adsorption capacity of organo-clay minerals. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 32, n. 8-14, p. 581-587, 2007.
- ROSBACK, D. H. **Adsorptive separation of aromatic isomers**. US n. 4.283.587. 11 de agosto de 1981.
- ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. New York: Wiley, 1978.
- ROUVIERE, J.; FAUCOMPRES, B. **Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 3, 1983.
- SALAGER, J.-L.; ANTÓN, R.; FORGIARINI, A.; MÁRQUEZ, L. **Microemulsions: background, new concepts, applications, perspectives**. 1 ed. Cosima Stubenrauch, 2008.
- SANTACESARIA, E. Metodi di separazione degli xilene isomeri. **La Chimica e L'Industria**, v. 62, n., p. 317-322, 1980.
- SANTOS, P. D. S. **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989.
- SANTOS, C. P. F.; 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, n. 308, p. 178-182, 2002.
- SHAW, J. D. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
- SOARES, A. P. J. **Aplicação de microemulsão na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos**. 2012. 97f. Dissertação de Mestrado - DEQ/PPGEO, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.
- TARDITI, A. M.; LOMBARDO, E. A. Influence of exchanged cations (Na⁺, Cs⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺) on xylene permeation through ZSM-5/SS tubular membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 2, p. 136-147, 2008.
- TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.
- TIETANN, S. **Chemical Berichte**, v. 14, n., p. 1881, 1965.
- VENUGOPAL, B. R. RAJAMATHI, M. Separation of surfactant modified smectite from bentonite by delamination. **Applied Clay Science**, v. 41, n. 34, p. 143-148, 2008.
- WILLIAMS-DARYN, S.; THOMAS, R. K.; CASTRO, M. A.; BECERRO, A. I. The distribution of toluene in intercalation complexes of a vermiculite and alkyl

- trimethylammonium bromides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 2, p. 265-271, 2003.
- WINSOR, P. A. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. **Trans. Faraday Soc.**, v. 44, p. 376-398, 1948.
- WU, Z.; YANG, Y.; TU, B.; WEBLEY, P. A.; ZHAO, D. Adsorption of xylene isomers on ordered hexagonal mesoporous FDU-15 polymer and carbon materials. **Adsorption**, v. 15, n. 2, p. 123-132, 2009.
- XI, Y.; FROST, R. L.; HE, H. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 1, p. 150-158, 2007.
- YAN, T. Y. Separation of p-xylene and ethylbenzene from C8 aromatics using medium-pore zeolites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 5, p. 572-576, 1989.
- YILMAZ, N.; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. **Applied Clay Science**, v. 27, n., p. 223-228, 2004.
- YU, X.; WEI, C.; KE, L.; HU, Y.; XIE, X.; WU, H. Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1-3, p. 499-507, 2010.
- YU, X.; WEI, C.; KE, L.; WU, H.; CHAI, X.; HU, Y. Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 369, n. 1, p. 344-351, 2012.
- ZHANG, H.; YU, J.; KUANG, D. Effect of expanded vermiculite on aging properties of bitumen. **Construction and Building Materials**, v. 26, n. 1, p. 244-248, 2012.
- ZHAO, T.; LI, B.; WANG, Z.; LI, S.; WANG, J.; YU, Z. Distribution of cation in BaX zeolite and mechanism of adsorption and separation for paraxylene. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 26, p. 655-659, 2005.
- ZHOU, Q.; FROST, R. L.; HE, H.; XI, Y.; ZBIK, M. TEM, XRD, and thermal stability of adsorbed paranitrophenol on DDOAB organoclay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, n. 1, p. 24-37, 2007.
- ZHOU, Q.; FROST, R.; L.; HE, H.; XI, Y.; LIU, H. Adsorbed para-nitrophenol on HDTMAB organoclay—A TEM and infrared spectroscopic study, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, p. 357-363, 2007.
- ZHOU, Q.; XI, Y.; HE, H.; FROST, R. L. Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p-nitrophenol on HDTMA organoclay—implications for the removal of organic pollutants from water. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 69, p. 835-841, 2008.
- ZINNEN, H. A.; MCGONEGAL, C. P. **Process for separating meta-xylene**. US n. 6.137.024. 24 de outubro de 2000.

Disponível em: <<http://www.microtrac.com/laser-diffraction-systems-for-particle-size-measurements>>. Acesso em: 10 janeiro de 2014.

Apêndices

Cálculos da concentrações dos tensoativos

$$f = \frac{M_{cátion}}{CTC \cdot M_{argila} \cdot Mm_{cátion} \cdot Z}$$

Onde,

$M_{argila} = 2 \text{ g}$

$CTC = 172 \text{ meq/100 g de argila} = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ equiv/g de argila}$

$Z = 1 \text{ equiv/mol}$

1) Cloreto de dodecilamônio – DDAC ($Mm_{cátion} = 221,5 \text{ g mol}^{-1}$)

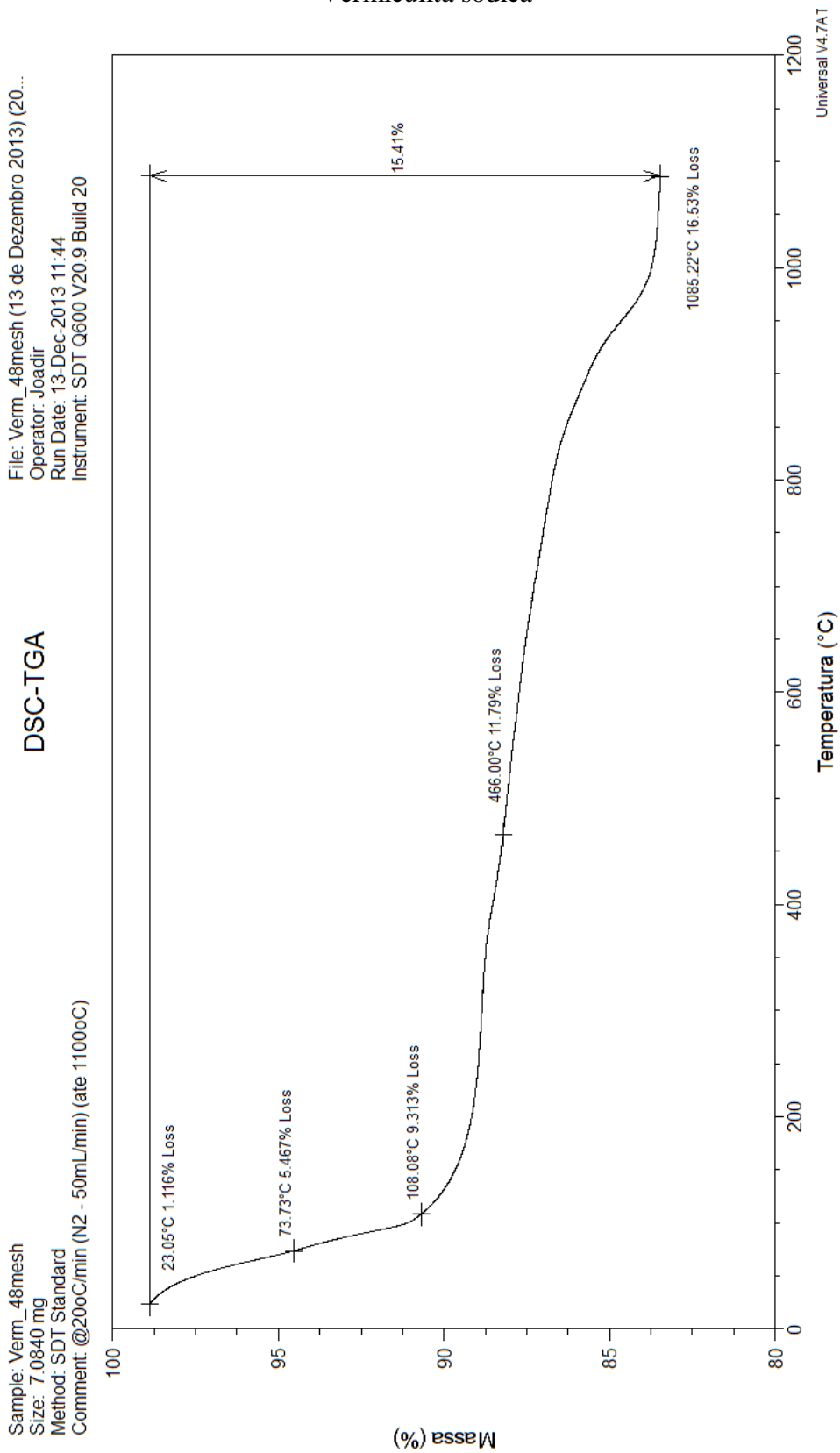
Concentração		f
g/L	mol/L	
2,057	0,0093	0,27
2,591	0,0117	0,34
3,048	0,0138	0,40
3,505	0,0158	0,46
4,038	0,0182	0,53
4,518	0,0204	0,59
4,877	0,0220	0,64
7,315	0,0330	0,96
9,753	0,0440	1,28
12,191	0,0550	1,60
14,630	0,0660	1,92
19,430	0,0877	2,55
24,383	0,1101	3,20

2) Brometo de cetiltrimetilamônio - C₁₆TAB ($Mm_{cátion} = 364,45 \text{ g mol}^{-1}$)

Concentração		f
g/L	mol/L	
0,097	$2,649 \cdot 10^{-4}$	0,008
0,176	$4,816 \cdot 10^{-4}$	0,014
0,257	$7,052 \cdot 10^{-4}$	0,021
0,336	$9,219 \cdot 10^{-4}$	0,027
0,416	$1,142 \cdot 10^{-3}$	0,033
0,498	$1,366 \cdot 10^{-3}$	0,040
4,012	0,011	0,320
8,024	0,022	0,640
12,036	0,033	0,960
16,047	0,044	1,280
20,059	0,055	1,600
24,071	0,066	1,920
32,096	0,088	2,560
40,056	0,110	3,195

Curvas TG

Vermiculita sódica

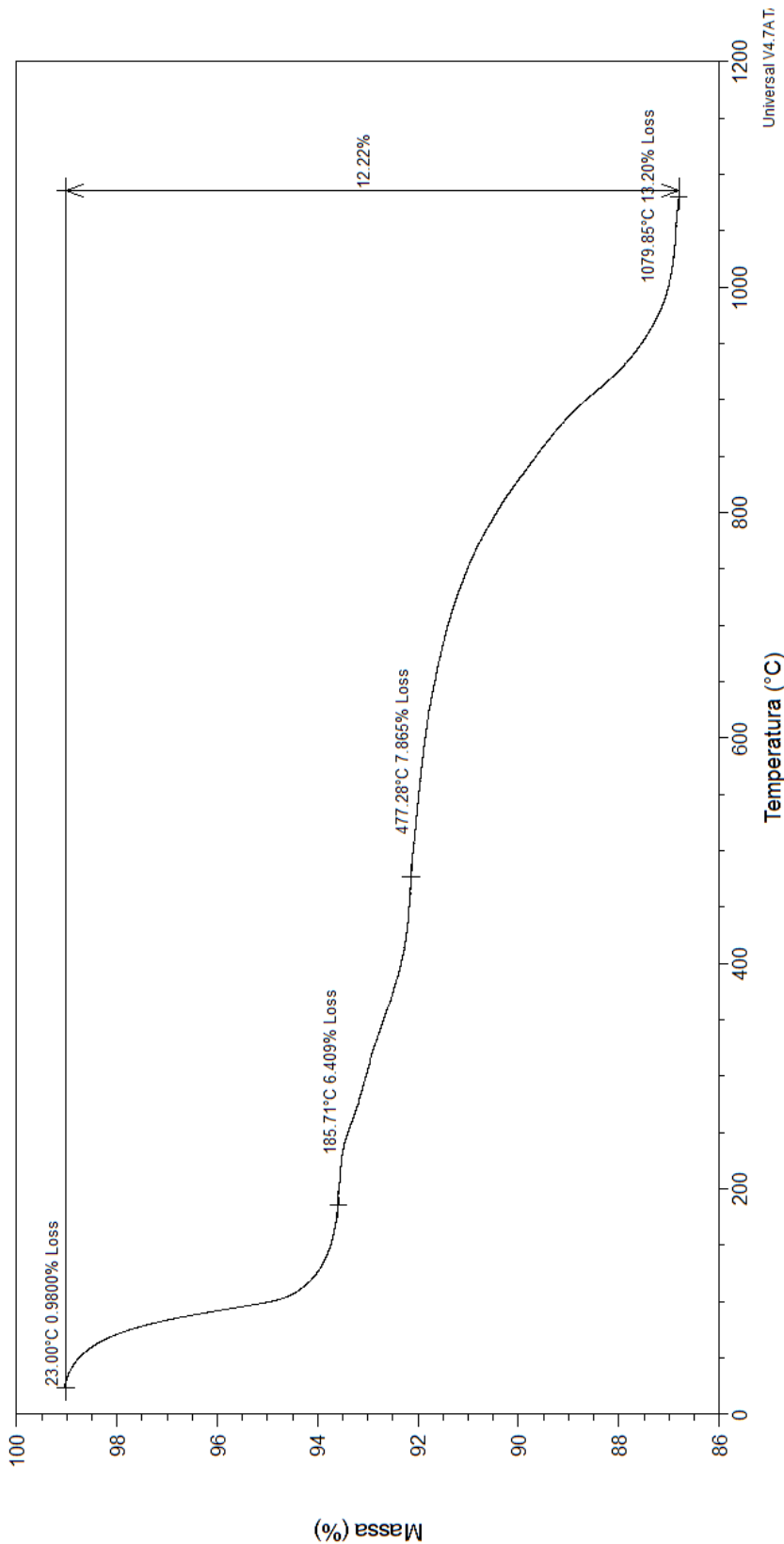


C₁₆TAB 1 (7,05.10⁻⁴ mol/L)

File: Verm_48M_CTAB_SOL3 (16 de Dezembro 20...
Operator: Joadir
Run Date: 16-Dec-2013 17:23
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

DSC-TGA

Sample: Verm_48M_CTAB_SOL3
Size: 6.8720 mg
Method: SDT Standard
Comment: @20oC/min (N2 - 50mL/min) (ate 1100oC)

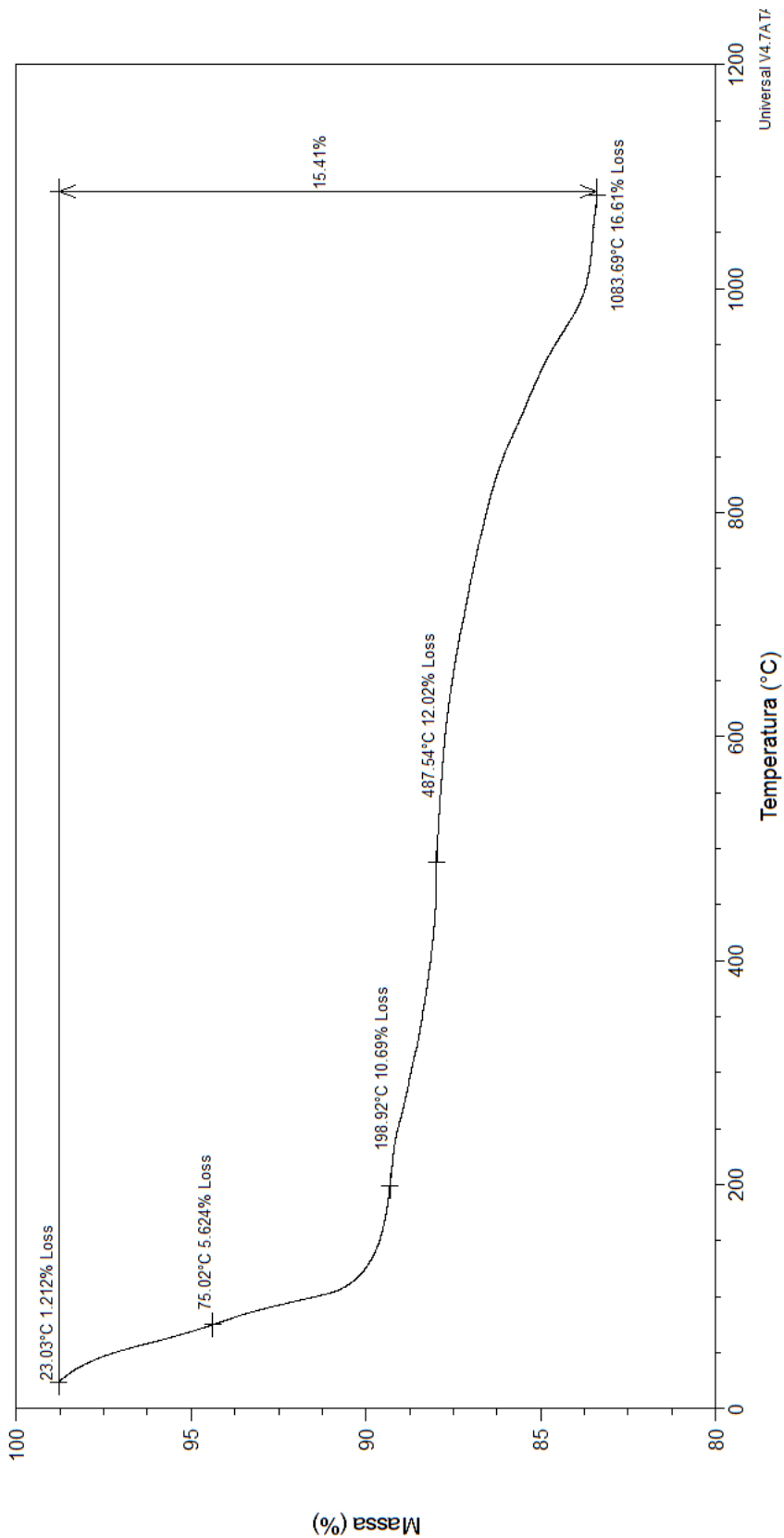


C₁₆TAB 2 (9,24.10⁻⁴ mol/L)

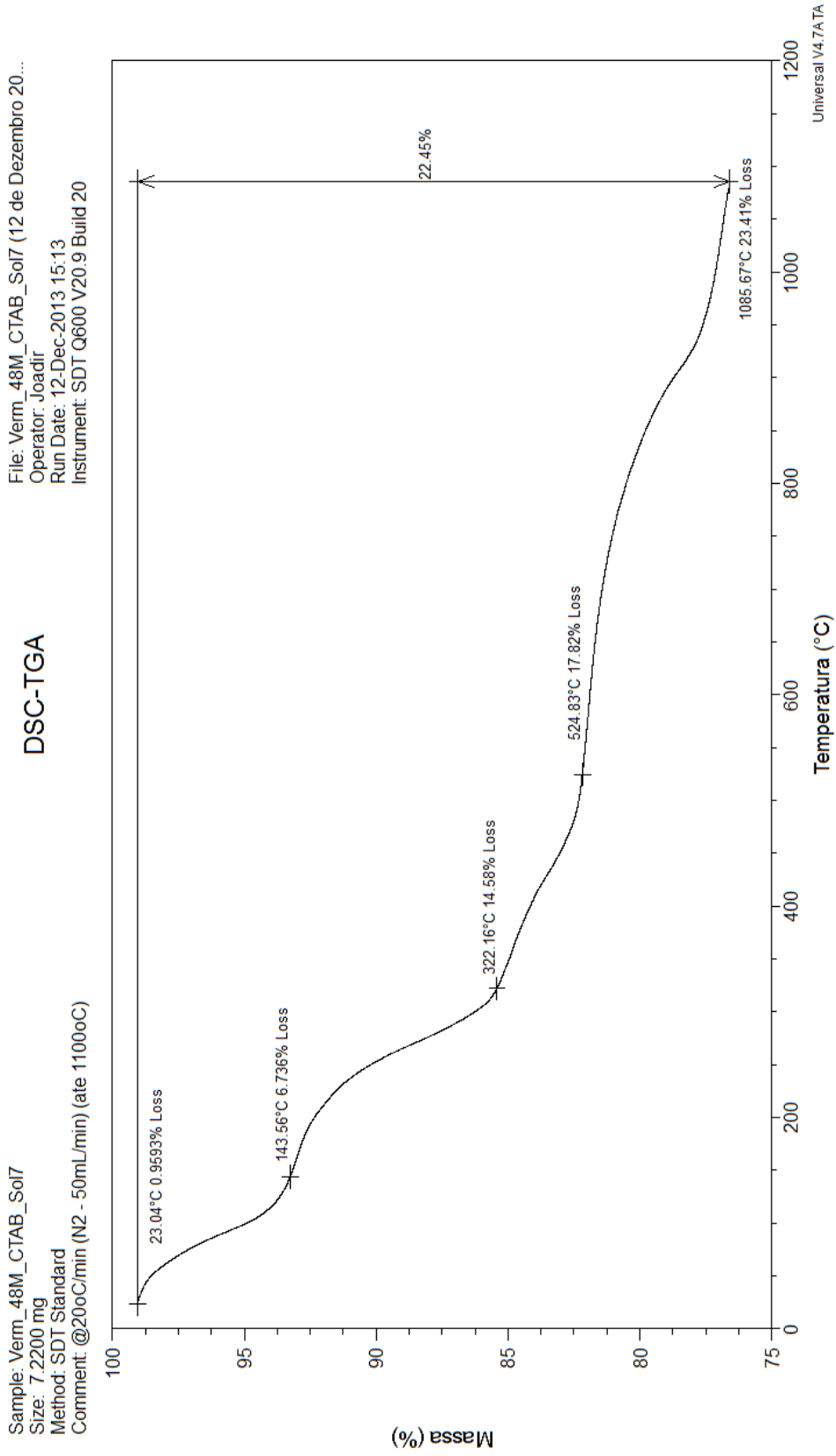
File: Verm_48M_CTAB_Sol4 (12 de Dezembro 20...
Operator: Joadir
Run Date: 12-Dec-2013 11:51
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

DSC-TGA

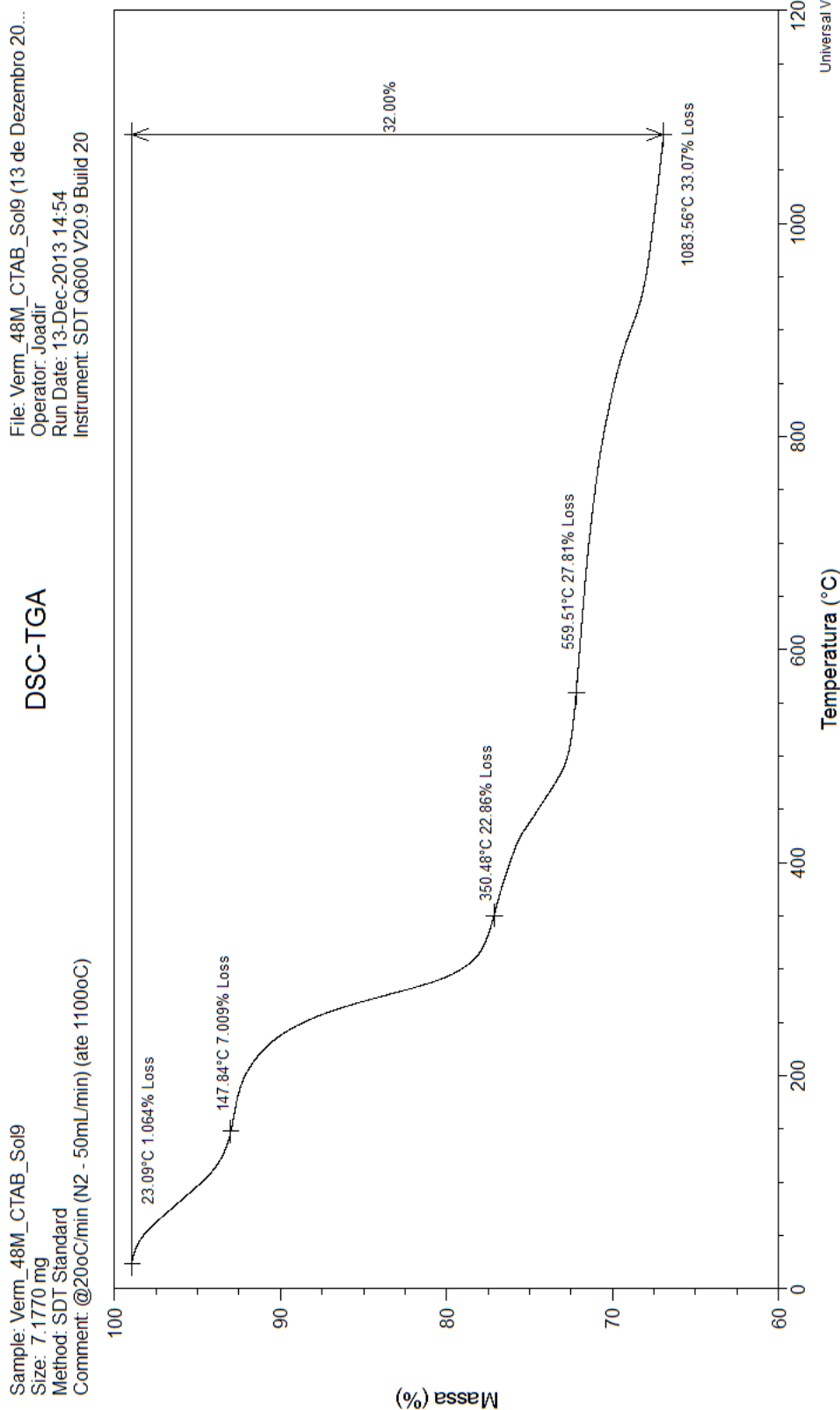
Sample: Verm_48M_CTAB_Sol4
Size: 7.3830 mg
Method: SDT Standard
Comment: @20oC/min (N2 - 50mL/min) (ate 1100oC)



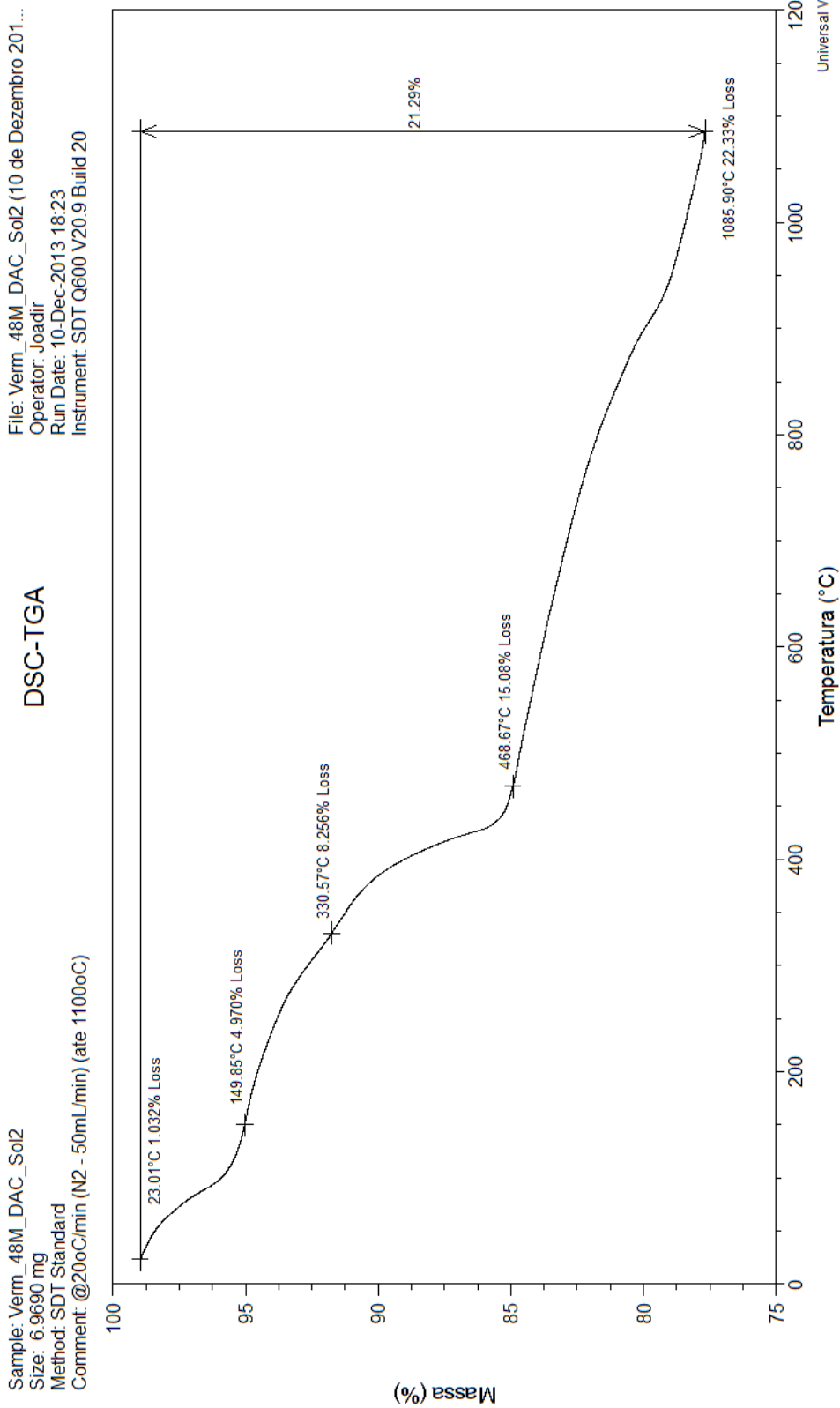
C₁₆TAB 3 (0,011 mol/L)



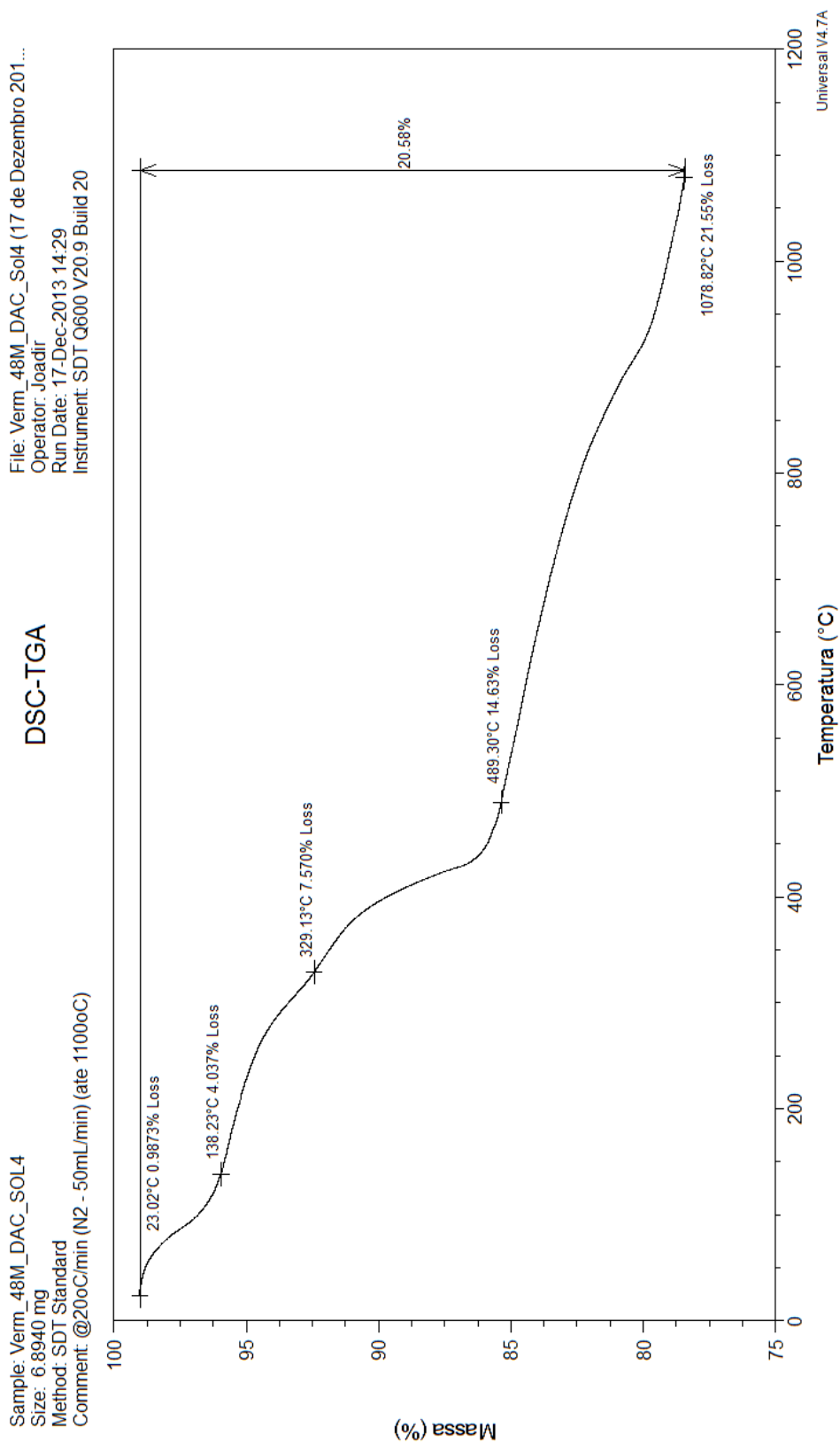
C₁₆TAB 4 (0,033 mol/L)



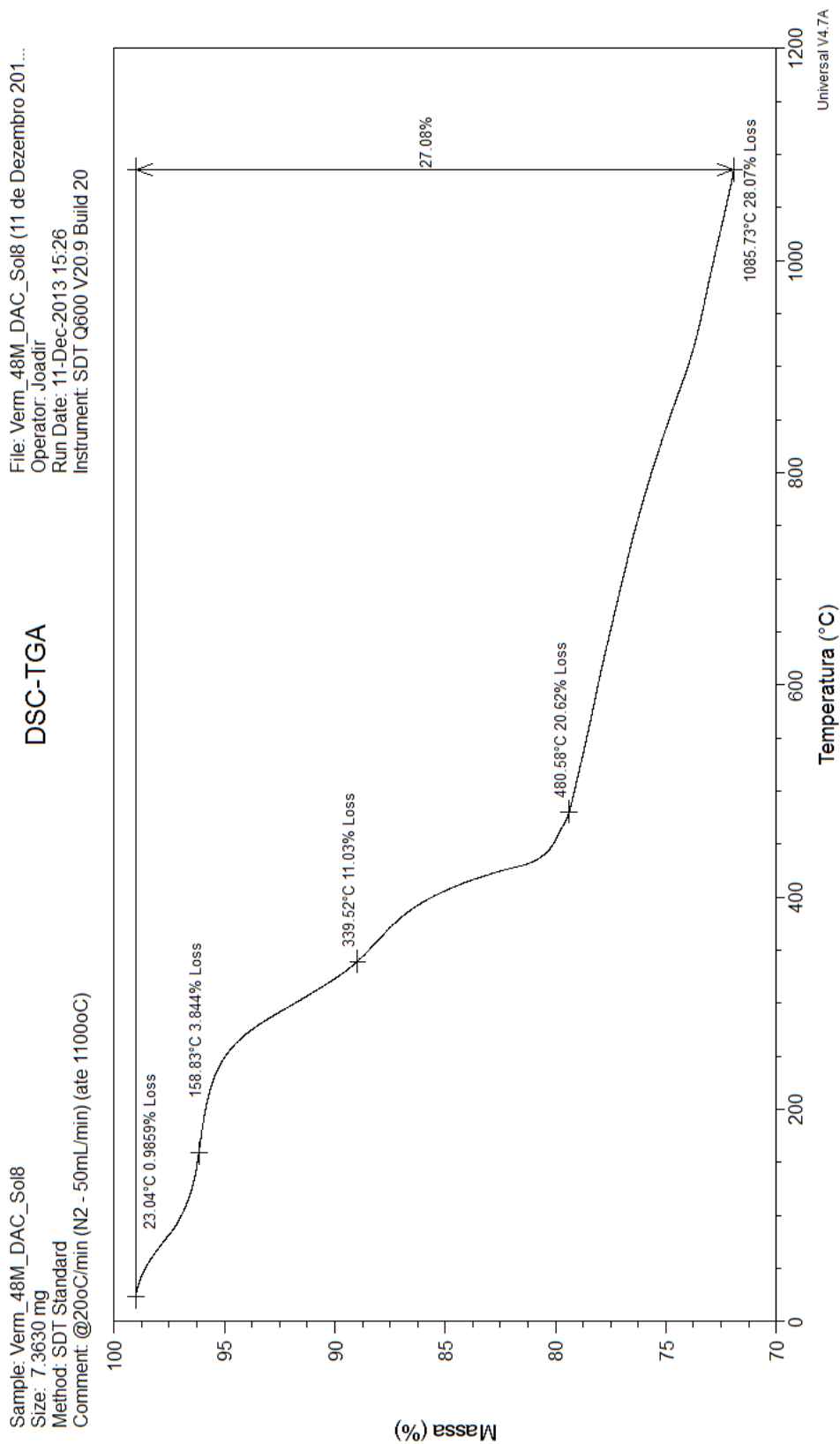
DDAC 1 (0,012 mol/L)



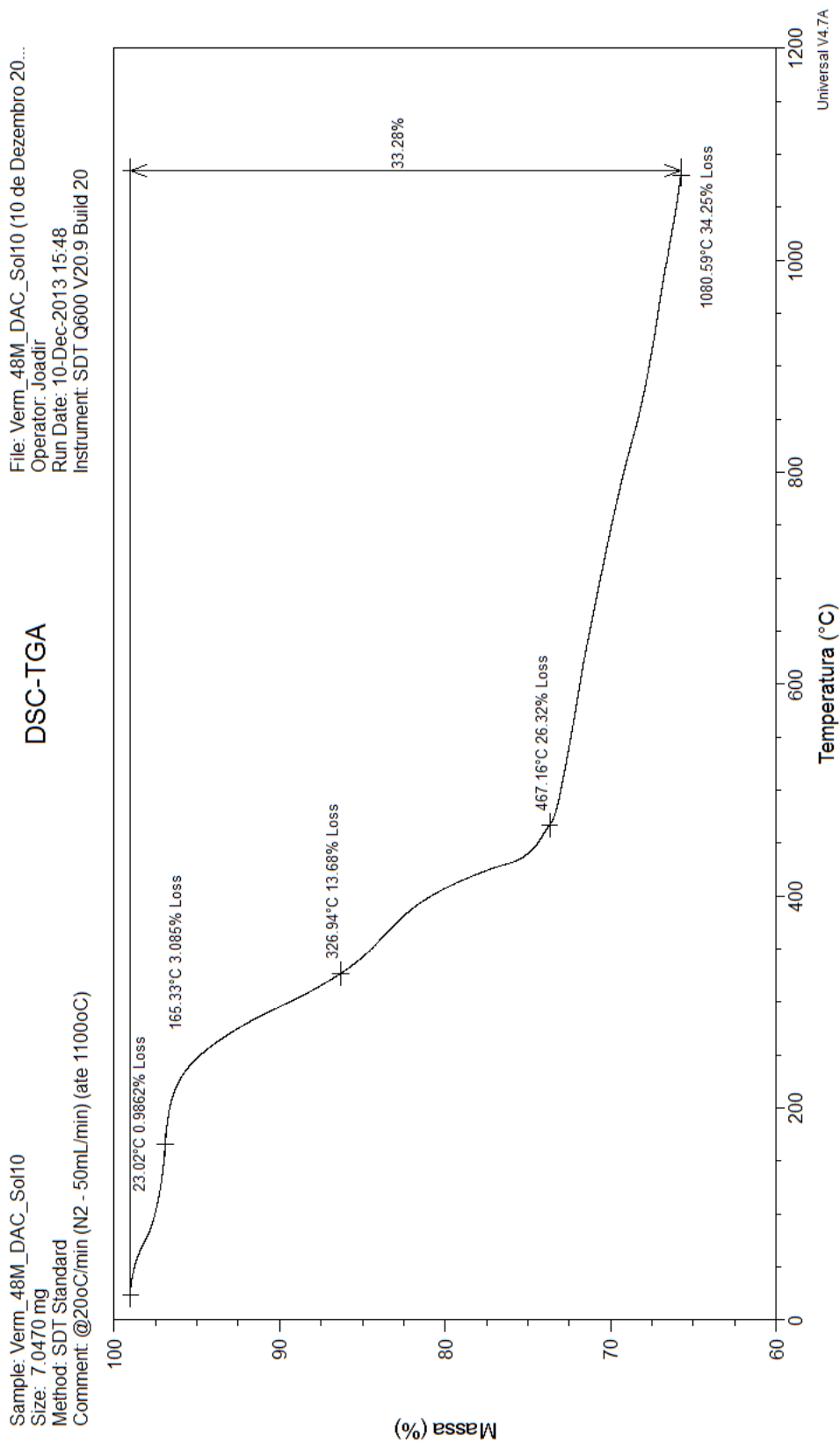
DDAC 2 (0,016 mol/L)



DDAC 3 (0,033 mol/L)



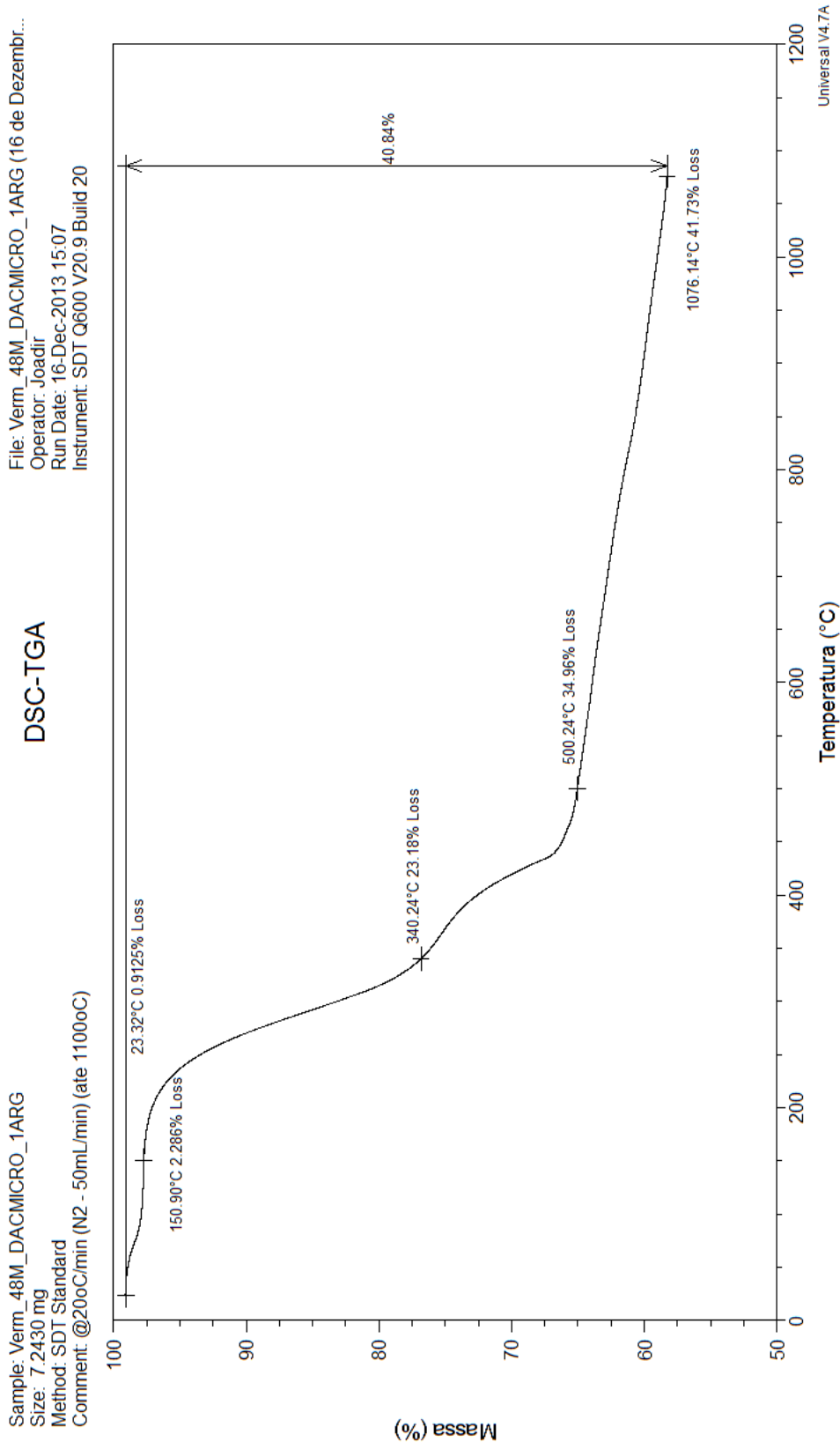
DDAC 4 (0,055 mol/L)



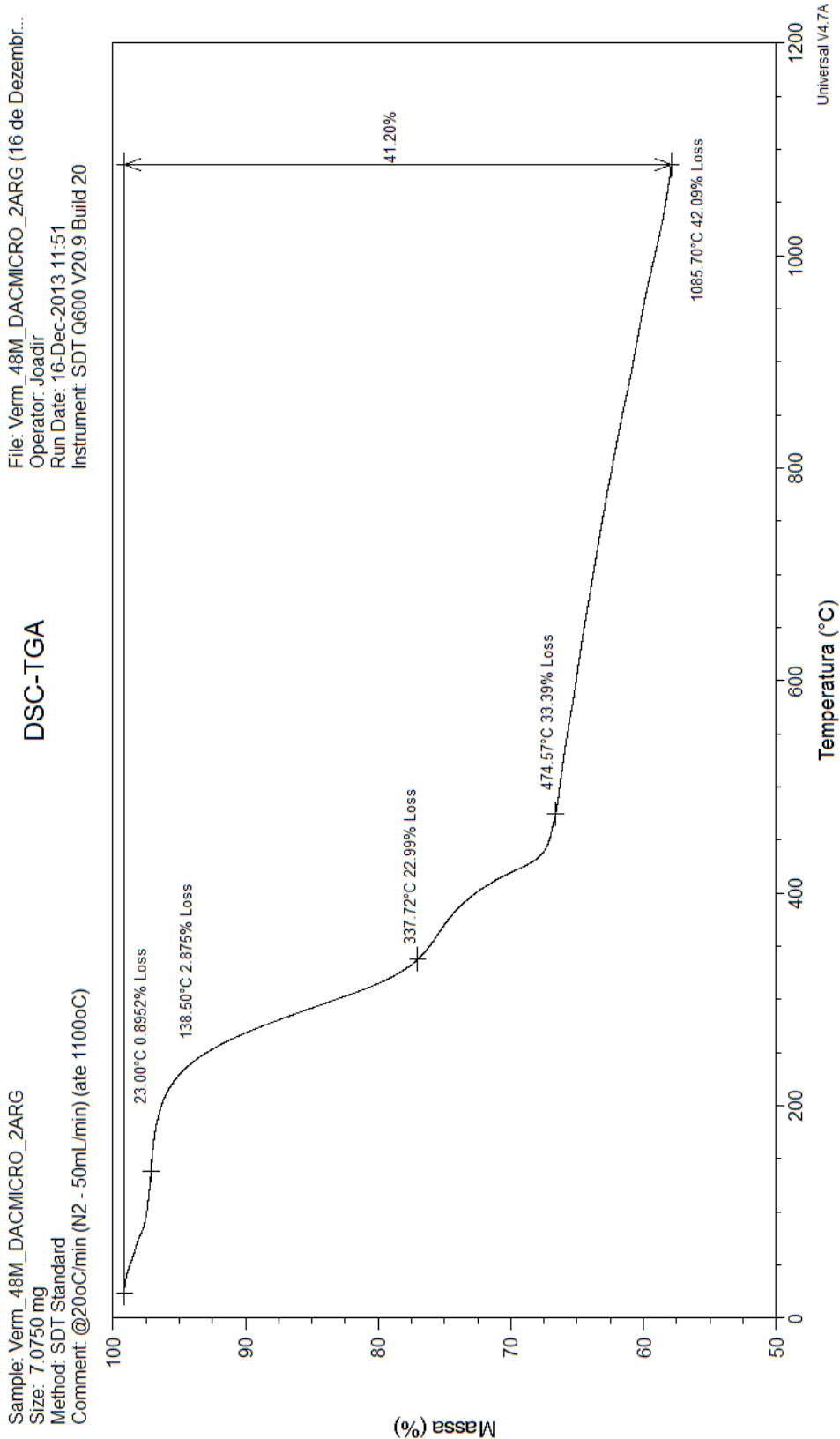
DDAC 1MA

(n-butanol/DDAC = 10%; Hexano = 2%; Água = 88%)

Sem prévia hidratação

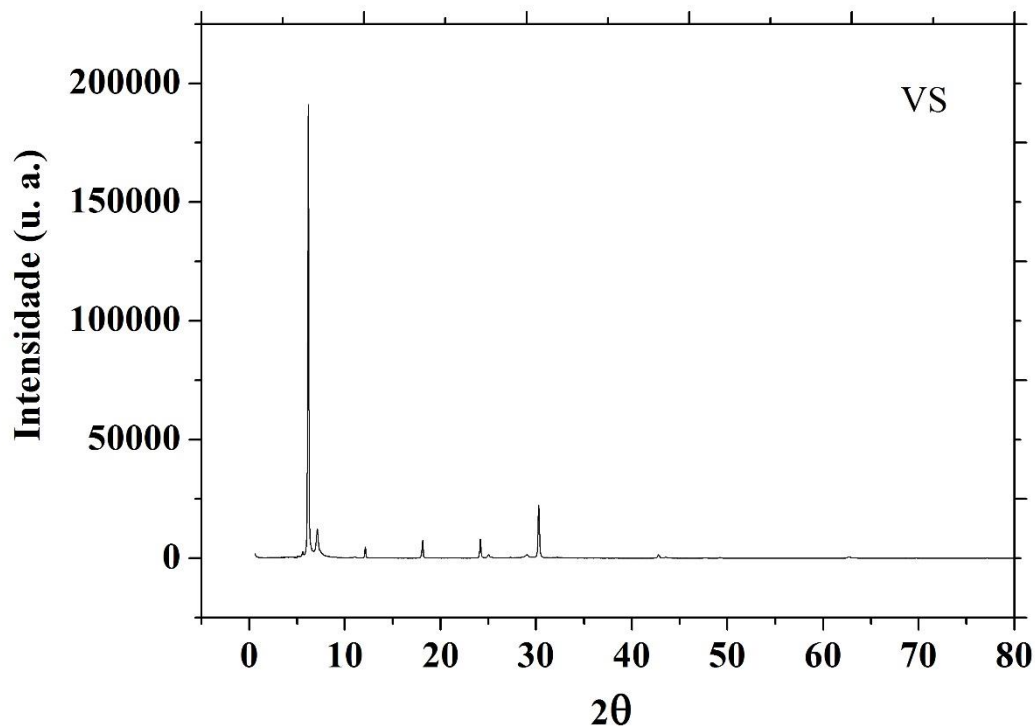


DDAC 1MB
(n-butanol/DDAC = 10%; Hexano = 2%; Água = 88%)
Com prévia hidratação



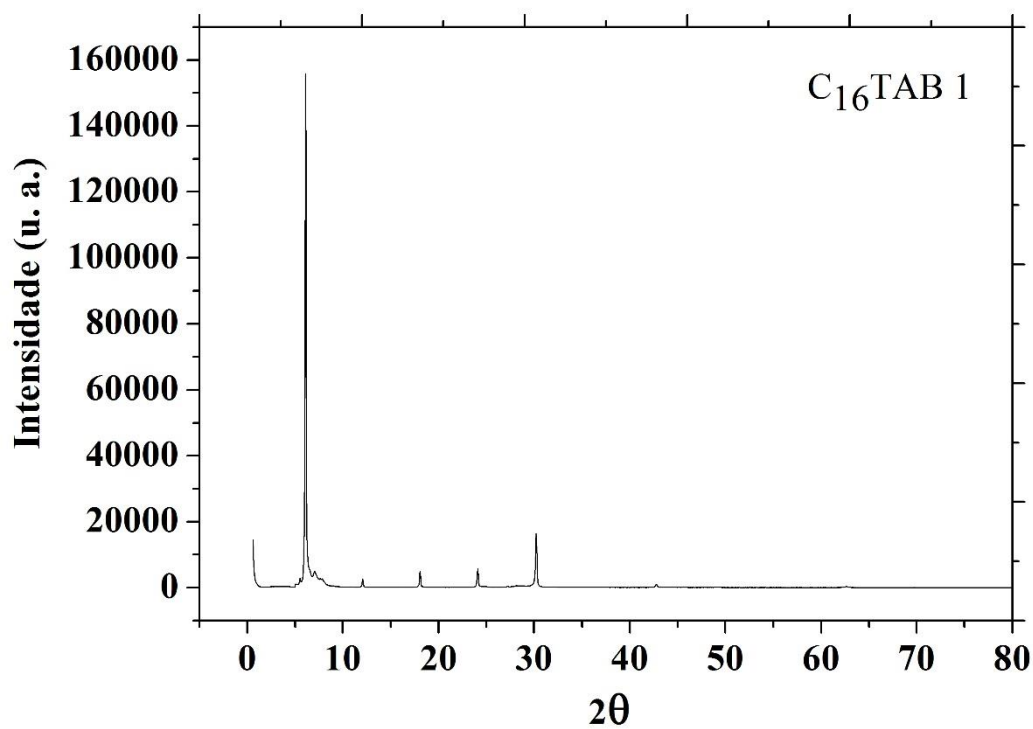
Difratogramas de raios X

Vermiculita sódica



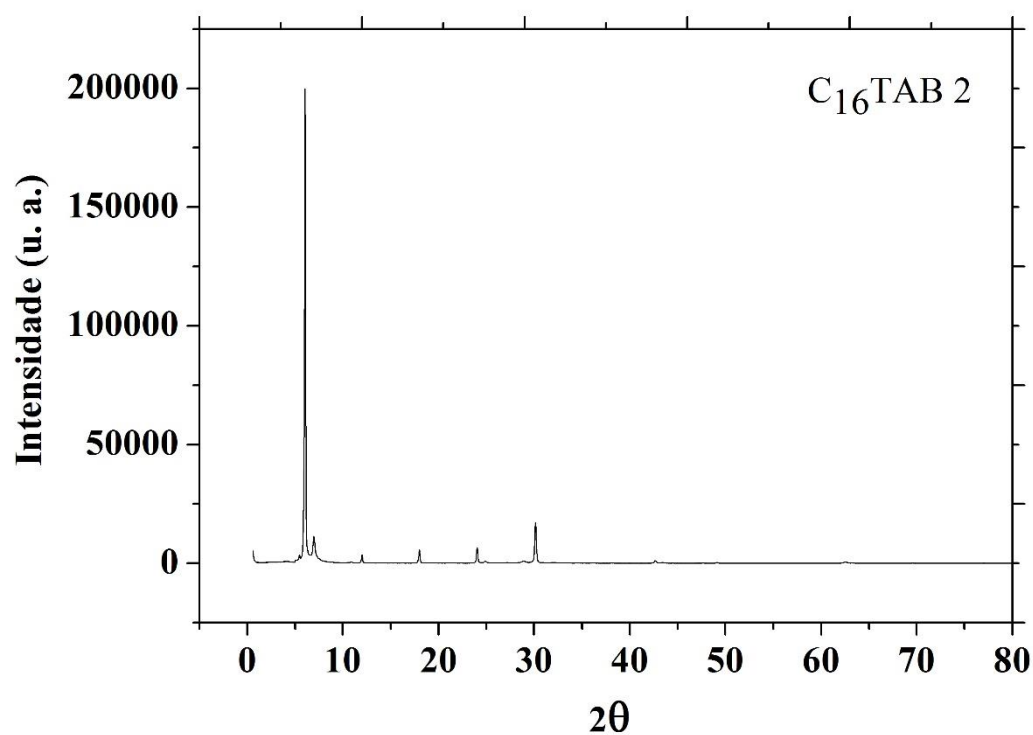
2θ	Espaço basal (nm)
6,18	1,43
7,13	1,24
12,13	0,73
18,12	0,49
24,17	0,37
30,26	0,30

Fonte: autor.

C₁₆TAB 1 ($7,05 \cdot 10^{-4}$ mol/L)

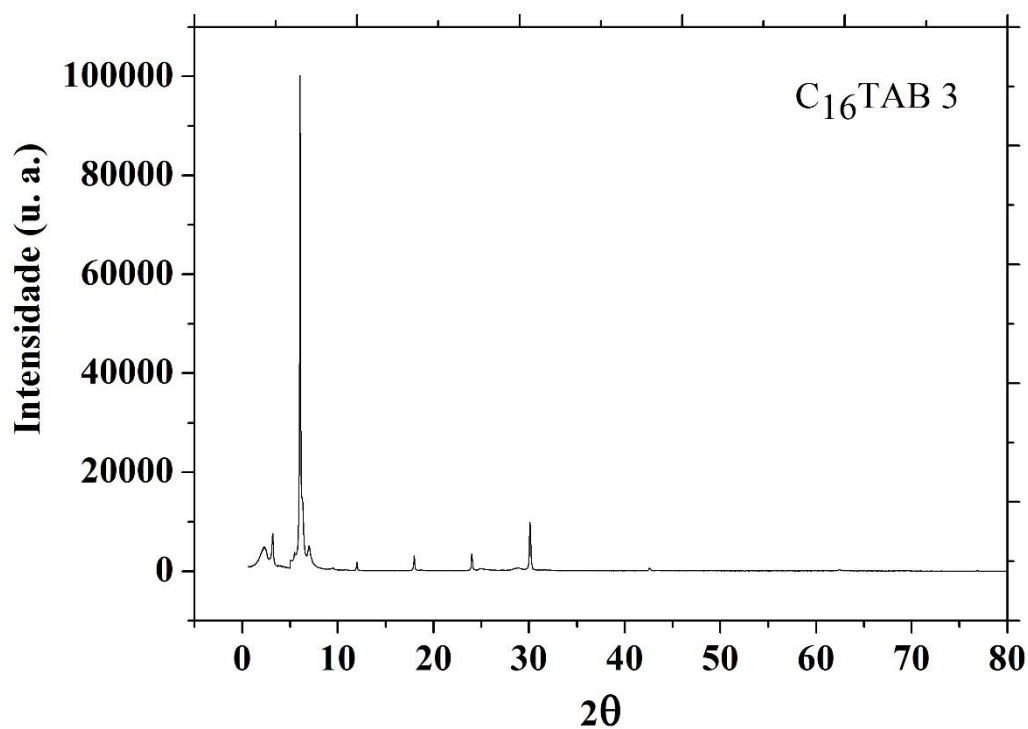
2θ	Espaço basal (nm)
6,11	1,45
12,06	0,73
18,05	0,49
24,11	0,37
30,22	0,30

Fonte: autor.

C₁₆TAB 2 ($9,24 \cdot 10^{-4}$ mol/L)

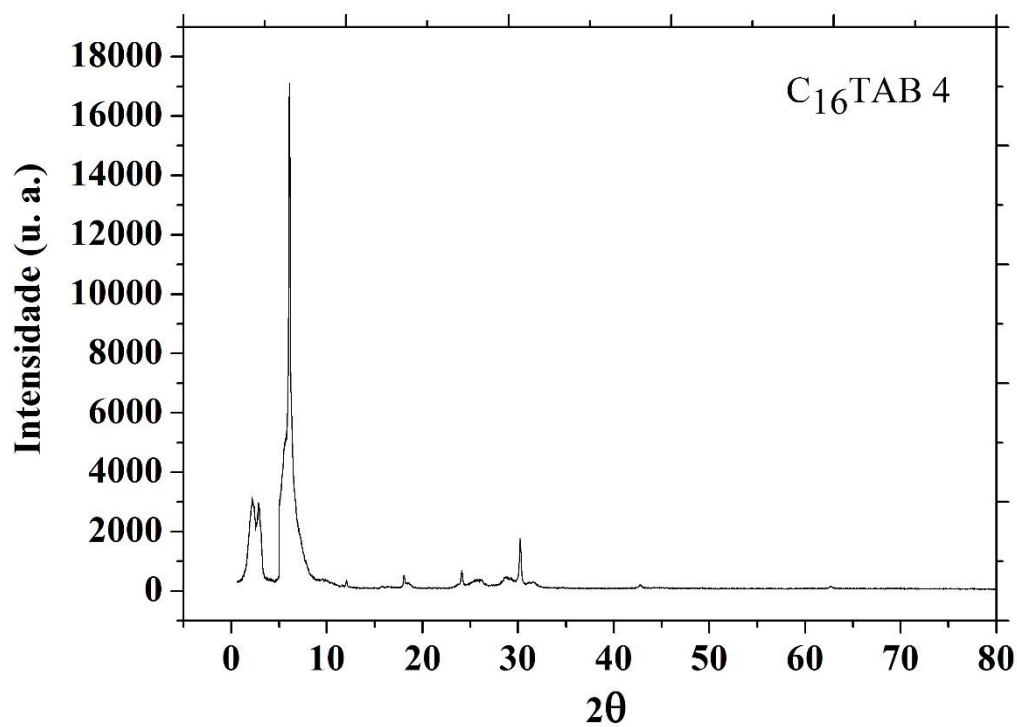
2θ	Espaço basal (nm)
6,11	1,45
12,06	0,73
18,05	0,49
24,11	0,37
30,22	0,30

Fonte: autor.

C₁₆TAB 3 (0,011 mol/L)

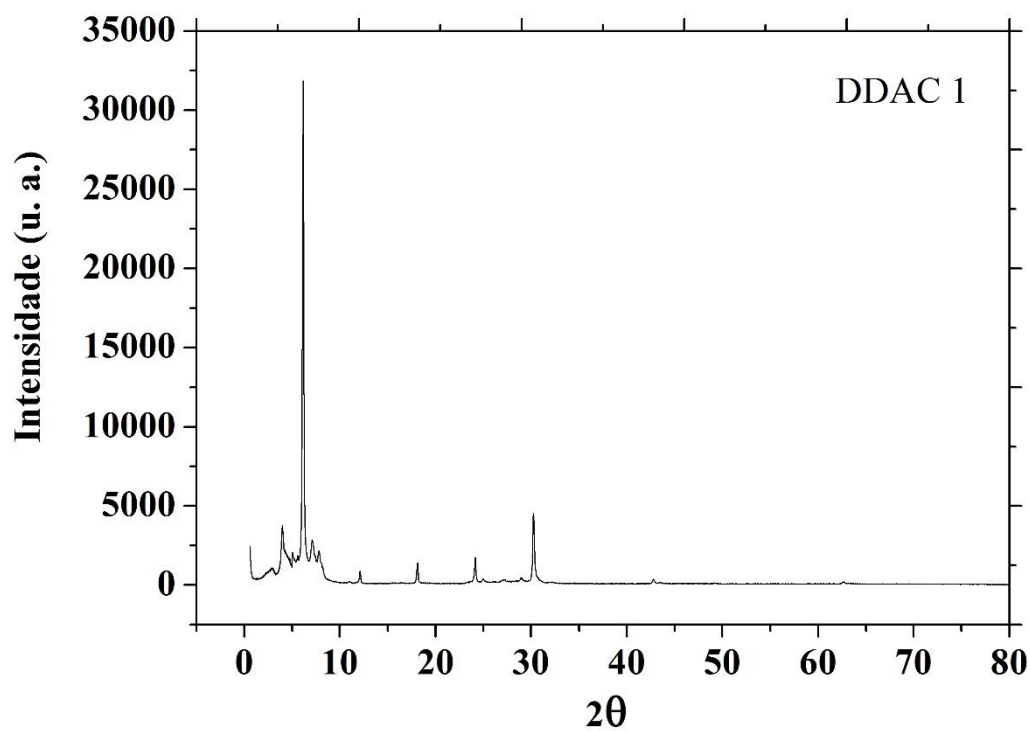
2θ	Espaço basal (nm)
3,17	2,79
6,11	1,45
12,06	0,73
18,05	0,49
24,11	0,37
30,22	0,30

Fonte: autor.

C₁₆TAB 4 (0,033 mol/L)

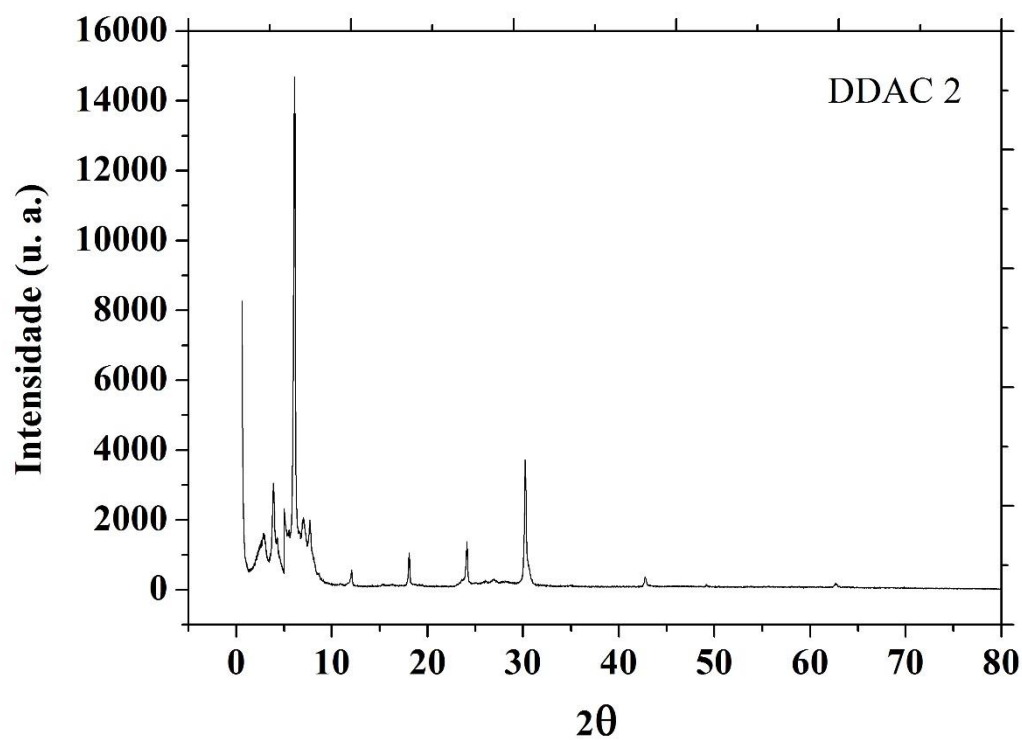
2θ	Espaço basal (nm)
2,19	4,03
6,11	1,45
12,06	0,73
18,05	0,49
24,11	0,37
30,22	0,30

Fonte: autor.

DDAC 1 (0,012 mol/L)

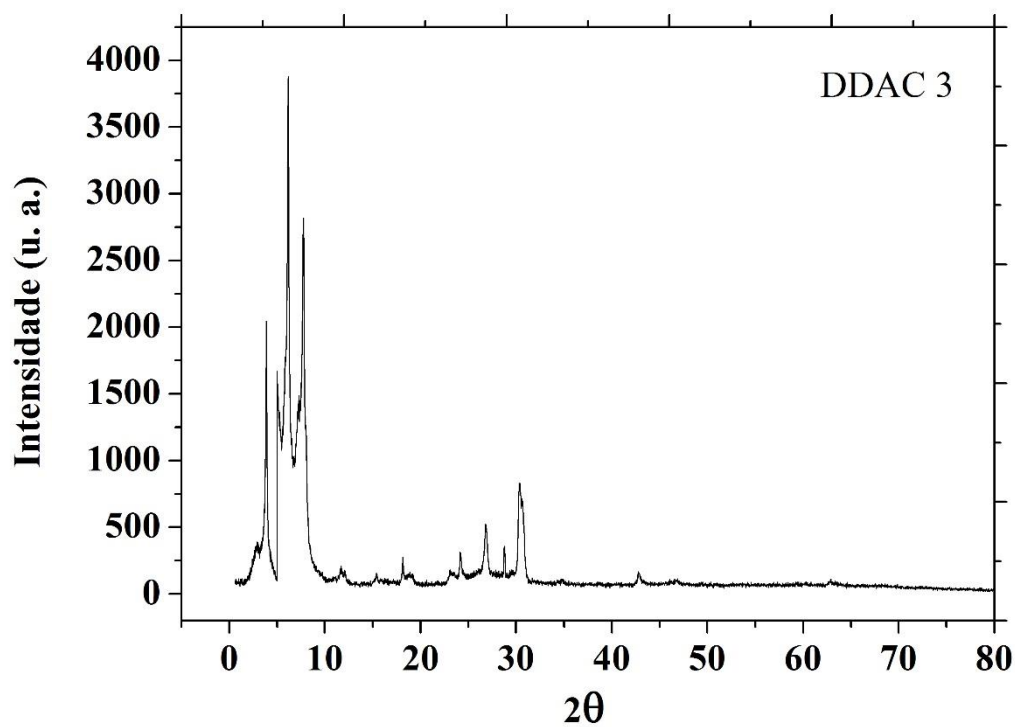
2θ	Espaço basal (nm)
3,96	2,23
6,11	1,45
12,06	0,73
18,05	0,49
24,11	0,37
30,22	0,30

Fonte: autor.

DDAC 2 (0,016 mol/L)

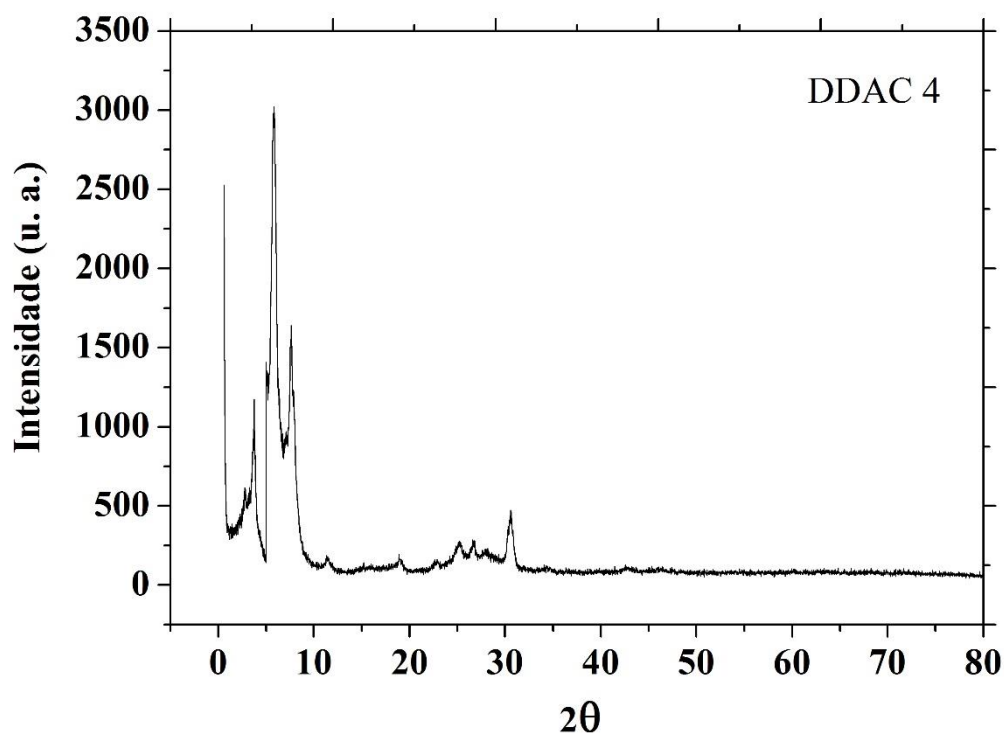
2θ	Espaço basal (nm)
3,88	2,28
6,11	1,45
12,06	0,73
18,05	0,49
24,11	0,37
30,22	0,30

Fonte: autor.

DDAC 3 (0,033 mol/L)

2θ	Espaço basal (nm)
3,88	2,28
6,11	1,45
7,77	1,14
12,06	0,73
18,05	0,49
24,11	0,37
30,22	0,30

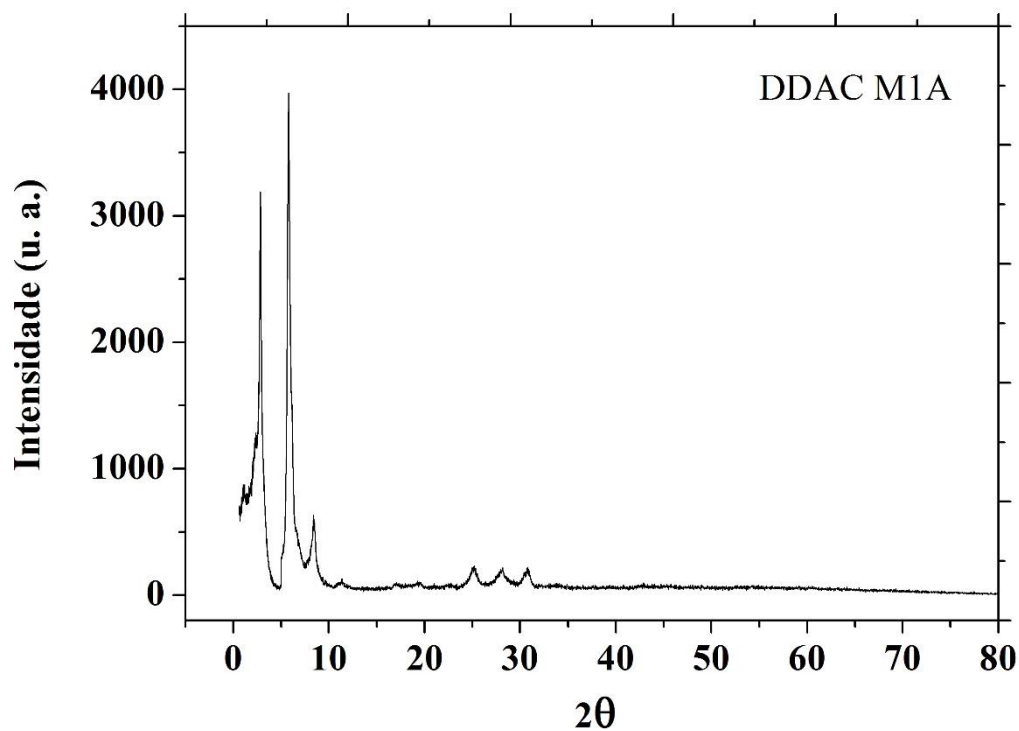
Fonte: autor.

DDAC 4 (0,055 mol/L)

2θ	Espaço basal (nm)
3,75	2,36
5,75	1,54
7,63	1,16
12,06	0,73
18,05	0,49
24,11	0,37
30,22	0,30

Fonte: autor.

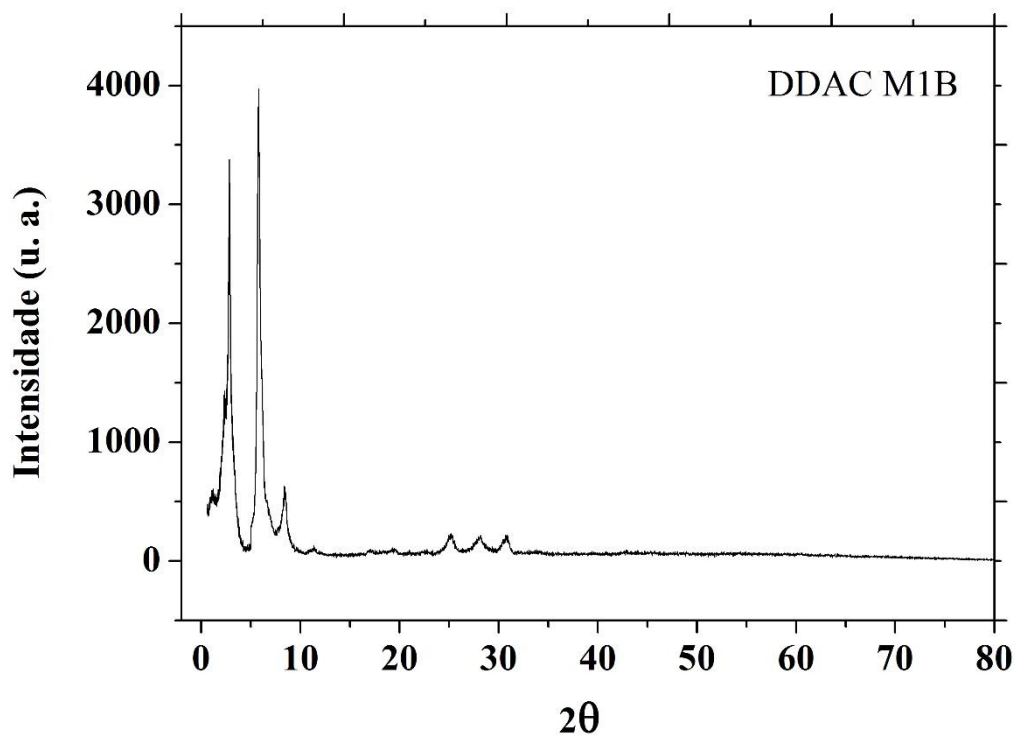
DDAC 1MA
(n-butanol/DDAC = 10%; Hexano = 2%; Água = 88%)
Sem prévia hidratação



2θ	Espaço basal (nm)
2,85	3,10
5,79	1,53
8,38	1,04
24,97	0,36
28,90	0,31
30,46	0,29

Fonte: autor.

DDAC 1MB
(n-butanol/DDAC = 10%; Hexano = 2%; Água = 88%)
Com prévia hidratação



2θ	Espaço basal (nm)
3,88	2,28
6,11	1,45
7,77	1,14
24,97	0,36
28,90	0,31
30,46	0,29

Fonte: autor.