

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**OBTENÇÃO DE ORGANOVERMICULITAS VISANDO SUA APLICAÇÃO NA
ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS.**

ANDRÉA LOPES SILVA

Campina Grande-PB
Fevereiro/2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Andréa Lopes Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof.(a). Dr(a). Lisiane Navarro Santana

Co-orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande-PB

Fevereiro/2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586o

Silva, Andrea Lopes

Obtenção de organovermiculitas visando sua aplicação na adsorção de contaminantes orgânicos / Andrea Lopes Silva. – Campina Grande, 2012.
105 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Lisiane Navarro de lima Santana e Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves.
Referências.

1. Vermiculita. 2. Tensoativos. 3. Vermiculita Organofílica. I. Título.

CDU 679.867 (043)

**OBTENÇÃO DE ORGANOVERMICULITAS VISANDO SUA APLICAÇÃO NA
ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS.**

Andréa Lopes Silva

Tese aprovada em 28 de Fevereiro de 2012, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:

Prof(a). Dr(a). Lisiane Navarro de Lima Santana
Orientadora

Prof. Dr.: Gelmires de Araújo Neves
Co-Orientador

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Meneses
Examinador externo-UEPB

Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira
Examinador externo-UEPB

Prof. Dr. Francisco Kegenaldo Alves de Sousa
Examinador interno-UECG

Campina Grande-PB
Fevereiro/2012

*“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena acreditar nos sonhos que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo ou que você nunca vai ser alguém...
Quem acredita sempre alcança”.*

Renato Manfredini Jr.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais os verdadeiros doutores da vida, pelo exemplo da simplicidade, da força de vontade, honradez, e tratamento com seu próximo...

As minhas irmãs, meu sangue, minha alma, minha vida...

Agradecimentos

À Deus, por estar sempre comigo.

À minha família, Minha mãe, Domícia Lopes Silva e meu Pai Antonio Paulino da Silva e minhas irmãs Daiana Lopes Silva e Alana Lopes Silva (razões de minha vida e de ter chegado até aqui).

Aos meus orientadores Prof. Dr. (a) Lisiane Navarro de Lima Santana e Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, pela contribuição, incentivo e encorajamento na realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

Aos amigos(as) e funcionários do Resilab e aos alunos de IC Estefane e Hudson pela valiosa colaboração, viabilizando o desenvolvimento da parte experimental desta tese.

Agradeço especialmente ao prof. Francisco Kegenaldo Alves de Souza, Wilma Sales Cavalcante, Isabelle Albuquerque da Silva e Ana Flávia Câmara Bezerra pela amizade e apoio em todos os níveis e em todos os dias dessa jornada.

Ao prof. Elberth Valdiviezo pelo fornecimento da argila e do equipamento para piroexpansão, além da amizade e exemplo de mestre.

Aos membros da Banca que contribuíram significativamente para o aprimoramento do resultado do trabalho.

OBTENÇÃO DE ORGANOVERMICULITAS VISANDO SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS.

RESUMO

Argilominerais modificados organicamente estão sendo bastante utilizados como adsorventes para compostos orgânicos. As interações entre argilominerais e as espécies orgânicas ocorrem através de reações de troca iônica, onde os cátions inorgânicos trocáveis são substituídos por sais de bases orgânicas em solução aquosa ou por adsorção quando utilizado o tensoativo não iônico. A vermiculita, proveniente do estado da Paraíba, foi utilizada para a produção de uma argila organofílica, com a finalidade de uso na remoção de contaminantes orgânicos. O argilomineral foi utilizado na forma beneficiada, pré-ativado com carbonato de sódio e também foi submetido a aquecimento a 1000°C. No processo de organofilização foram utilizados os tensoativos: iônico, cloreto de diestearil dimetil amônio, e não iônico, amina etoxilada. As amostras foram caracterizadas por fluorescência de raios X, espectroscopia de adsorção na região do infravermelho, difração de raios X, análise termogravimétrica, granulométrica, determinação da capacidade de troca de cátions e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos evidenciaram que houve intercalação do sal entre as camadas do argilomineral, sendo o resultado confirmado pelo aumento da distância interplanar basal. Foi possível verificar que não houve alteração na morfologia das partículas após processo de modificação com os sais orgânicos, sendo mantido o empilhamento de placas observadas na vermiculita natural. As argilas organofilizadas apresentaram aspecto ligeiramente mais expandido, indicando a intercalação dos tensoativos nas camadas do argilomineral. Os resultados provenientes dos testes de inchamento de Foster e de adsorção das organovermiculitas mostraram que estas apresentam maior afinidade com o óleo diesel.

Palavras-chave: vermiculita, tensoativos, vermiculita organofílica.

Preparation of organovermiculite for adsorption of organic compounds

Organically modified clay minerals are widely used as sorbents for organic compounds. Intercalations of natural clay materials, with organic cations, with tensoactives groups may become these clays hydrophobic. The clay mineral vermiculite used in this work was supplied by UBM-União Brasileira de Mineração S/A, located in the Santa Luzia city, Paraíba, with the purpose of its use in removing organic contaminants. Before treatment with tensoactives the clay mineral was submitted to a cationic exchange process with Na_2CO_3 , to substitute Mg^{2+} by Na^+ , with the aiming to improve the process of organic salt insertion between the layers of the vermiculite and heated at 1000°C . The tensoactives were Preapagem WB® (esthearildimethylammonium choride) with 75% of active matter, supplied by CLARIANT-SP and ethoxylated amine grease (TA 50) with 100% of active matter, also supplied by CLARIANT-SP. The samples were submitted the following characterizations: X-ray diffraction (XRD), spectroscopy in the infrared (IR), cation exchange capacity (CEC), scanning electron microscopy. Foster swelling method was used to test the compatibility between the treated clay with the tensoactives and organic solvents. The organophilization process has provided an increase in basal distance of vermiculite and it was observed an expressive increase in distance between the clay layers proportional to the increase in tensoactives concentrations. The affinity of organovermiculite for organic solvents was confirmed by Foster swelling test and the best result was observed with diesel as solvent. The results reached in this work pointed the potential use of organovermiculite in the removing of organic compounds.

Key-words: Vermiculite, Tensoactives, organovermiculites.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1

1.0 Introdução.....	1
1.1 Objetivo geral.....	3
1.2 Objetivos específicos.....	3

CAPÍTULO 2

2.0 Revisão bibliográfica	4
2.1 Contaminação das águas.....	4
2.2 Adsorção.....	6
2.2.1 Adsorventes.....	8
2.3 A Vermiculita.....	11
2.3.1 Estrutura Cristalina.....	12
2.3.2 Capacidade de Troca Catiônica da Vermiculita.....	14
2.4 A Vermiculita Expandida.....	15
2.5 Ação Adsorvente da Vermiculita.....	21
2.6 Tensoativos	24
2.6.1 Tensoativos iônicos.....	24
2.6.2 Tensoativos não iônicos.....	25
2.7 Argilas Organofílicas.....	26
2.8 Organovermiculitas	31

CAPÍTULO 3

3.0 Materiais e Métodos.....	38
3.1 Materiais.....	38
3.2 Métodos.....	38
3.2.1 Processo de Beneficiamento.....	39
3.2.2 Processo de Pré-ativação.....	39
3.2.3 Tratamento Térmico.....	40
3.2.4 Organofilização.....	41
3.2.5 Caracterização das Vermiculitas e das Organovermiculitas.....	42
3.2.5.1 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	42
3.2.5.2 Matéria Orgânica Presente.....	43
3.2.5.3 Análise granulométrica por difração a laser (AG).....	43
3.2.5.4 Análise Química.....	43
3.2.5.5 Análises Térmica (DTA) e (TGA).....	43
3.2.5.6 Difração de Raios X (DRX).....	43
3.2.5.7 Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	44
3.2.6 Teste do Inchamento de Foster.....	44
3.2.7 Teste de Sorção.....	45
3.2.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46

CAPÍTULO 4

4.0 Resultados e Discussão.....	47
4.1 Caracterização das Amostras.....	47
4.1.2 Análise Granulométrica (AG).....	48
4.1.3 Capacidade de Troca Catiônica e Quantidade de Matéria Orgânica presente.....	50
4.1.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	52
4.1.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD e TG).....	57
4.1.6 Caracterização Microestrutural.....	62
4.1.7 Difração de Raios X.....	68
4.2 Estudo da Variação do Tempo de Pré-ativação com o Carbonato de Sódio para Diferentes Proporções Desse Sal.....	70
4.3 Estudo da Variação da Concentração do Tensoativo Praepagen para a Vermiculita Natural Organofílica.....	75
4.4 Estudo da Variação da Concentração do Tensoativo TA 50 para a Vermiculita Natural Organofílica.....	76
4.5 Estudo por Difractometria de Raios X da Vermiculita Expandida, Vermiculita Expandida pré-ativada, Vermiculita Expandida Organofílica e Vermiculita Expandida pré-ativada e Organofílicizada.....	77
4.6 Análise da composição química das vermiculitas e das organovermiculitas após o processo de organofilização.....	81
4.6 Teste de Inchamento de Foster (IF)	83
4.7 Teste de Sorção.....	87

CAPÍTULO 5

5.0 Conclusões.....	90
---------------------	----

REFERÊNCIAS	92
--------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Espaçamentos intrlamelares das amostras de vermiculita aquecidas  várias temperaturas.....	18
Tabela 2.2 Principais tipos de tensoativos.....	25
Tabela 4.1 Composição química das amostras de vermiculita natural (VN), vermiculita pré-ativada (VPA), vermiculita expandida (VE), e da vermiculita expandida pr-ativada (VEPA).....	47
Tabela 4.2 Análise granulométrica da amostra do argilomineral vermiculita natural.....	48
Tabela 4.3 Análise granulométrica da amostra do argilomineral vermiculita expandida.....	49
Tabela 4.4 Capacidade de troca catiônica (CTC) e matéria orgânica presente obtidos para a amostra do concentrado de vermiculita natural (VN), vermiculita natural pr- ativada (VPA), vermiculita natural organofílica (VNO), vermiculita pré-ativada e organoflizada (VPAO), vermiculita expandida (VE, vermiculita expandida organofílica (VEO).....	51
Tabela 4.5 Composição química das amostras de vermiculita expandida	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 a) Estrutura cristalina da vermiculita, b) Estrutura da vermiculita com cátions de Mg hidratado nas regiões entre camadas de H ₂ O.....	13
Figura 2.2 Estrutura Básica da Vermiculita em Diferentes Estágios de Hidratação.....	16
Figura 2.3 MEV da vermiculita da China aquecida abruptamente até 1000°C durante 1 min.....	19
Figura 2.4 Fórmula estrutural do tensoativo , R = radical orgânico, X ⁻ = halogênio.....	24
Figura 2.5 Estrutura molecular do tensoativo (Praepagen WB).....	25
Figura 2.6 Ilustração da síntese da argila organofílica a partir da vermiculita (a) estrutura da vermiculita policatiônica (b) estrutura da vermiculita pré-ativada (c) estrutura da organovermiculita com os tensoativos	29
Figura 2.7 Representação esquemática dos possíveis arranjos para as camadas orgânicas do sal entre as lamelas de argila: a) monocamada; b) bicamada; c) pseudo-tricamada; d) estrutura tipo parafina.....	29
Figura 2.8 MEV (1200×) da estrutura original da Na-vermiculita e organofilizada com o DTMA/VER.....	32
Figura 3.1 Fluxograma descrevendo as principais etapas do trabalho experimental.....	39
Figura 3.2 Forno utilizado no tratamento térmico da vermiculita.....	40
Figura 3.3 Etapas do processo de organofilização, agitação mecânica (a); e filtragem(b).....	41
Figura 3.4 Teste do inchamento de Foster.....	44
Figura 3.5 Teste de sorção.....	45
Figura 4.1: Análise granulométrica da argila vermiculita natural.....	49
Figura 4.2: Análise granulométrica da argila vermiculita expandida.....	50
Figura 4.3 Espectros na região do infravermelho da vermiculita natural (a) e natural pré-ativada (b).....	52
Figura 4.4 Espectros na região do infravermelho da vermiculita natural organofílica (a) e vermiculita natural pré-ativada organofílica (b).....	53
Figura 4.5 Espectros na região do infravermelho da vermiculita natural organofilizada com TA50.....	54
Figura 4.6 Espectros na região do infravermelho da vermiculita expandida (a) e vermiculita expandida pré-ativada (b).....	55
Figura 4.7 Espectros na região do infravermelho da vermiculita expandida organofílica (a) e vermiculita expandida organofílica pré-ativada (b).....	56
Figura 4.8 Resultado de termogravimetria do tensoativo Praepagen WB (a) e TA 50 (b).....	57
Figura 4.9 Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais do argilomineral vermiculita natural (a) e vermiculita pré-ativada (b).....	58
Figura 4.10 (a) e (b) curvas de ATD e ATG das amostras da vermiculita natural organofílica e vermiculita pré-ativada organofílica.....	60
Figura 4.11 (a) e (b) curvas de ATD e ATG das amostras da vermiculita expandida e vermiculita expandida e pré-ativada.....	61
Figura 4.12 (a) e (b). Micrografias do argilomineral vermiculita natural com ampliação inicial de 200X e 2000X.....	62
Figura 4.13 (a) e (b) Micrografias da vermiculita organofílica sem pré-ativação, utilizando o praepagen (conc. 35%) com ampliação inicial de 200X e 2000X.....	63
Figura 4.14 Micrografias da vermiculita organofílica com pré-ativação, utilizando o praepagen (conc. 35%) com ampliação inicial de 200X e 2000X.....	64

Figura 4.15 Micrografias da vermiculita organofílica com pré-ativação, utilizando o praepagen (conc. 60%) com ampliação inicial de 200X e 2000X.....	64
Figura 4.16 Micrografias da vermiculita organofílica utilizando o sal quaternário TA 50(conc. 20%) com ampliação inicial de 200X e 2000X.....	65
Figura 4.17 Micrografias da vermiculita organofílica utilizando o sal quaternário TA 50(conc. 35%) com ampliação inicial de 200X e 2000X.....	66
Figura 4.18 (a) e (b) Micrografias do argilomineral vermiculita expandida com ampliação inicial de 200X e 2000X.....	66
Figura 4.19 Micrografias do argilomineral vermiculita expandida organofílica com ampliação inicial de 200X (a) e 2000X (b).....	67
Figura 4.20 Micrografias do argilomineral vermiculita organofílica expandida com ampliação inicial de 200X (a) e 2000X (b).....	68
Figura 4.21 Difratoograma de raios-x da vermiculita Natural.....	68
Figura 4.22 Difratoogramas de raios-x da vermiculita natural (VN), da vermiculita pré-ativada (VPA) e das vermiculitas modificadas organicamente (VNO) e (VPAO).....	69
Figura 4.23 Difratoogramas de raios X da vermiculita organofílica pré-ativada por 5 dias com o Na_2CO_3 (concentrações de 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq).....	71
Figura 4.24 Difratoogramas de raios X da vermiculita organofílica pré-ativada por 10 dias com o Na_2CO_3 (concentrações de 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq).....	71
Figura 4.25 Difratoogramas de raios X da vermiculita organofílica pré-ativada por 20 dias com o Na_2CO_3 (concentrações de 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq).....	72
Figura 4.26 Difratoogramas de raios X da vermiculita organofílica pré-ativada por 30 dias com o Na_2CO_3 (concentrações de 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq).....	73
Figura 4.27 Difratoogramas de raios X da vermiculita organofílica pré-ativada por 60 dias com o Na_2CO_3 (concentrações de 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq).....	73
Figura 4.28 Difratoogramas de raios X da Vermiculita organofílica pré-ativada, com concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% do tensoativo praepagem.....	75
Figura 4.29 Difratoogramas de raios X da Vermiculita organofílica sem pré-ativação, com concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% do tensoativo praepagem.....	76
Figura 4.30 Difratoogramas de raios X da Vermiculita organofílica pré-ativada, com concentrações de 30, 35, 40 do tensoativo TA 50.....	77
Figura 4.31 Difratoograma de raios-x da vermiculita expandida.....	78
Figura 4.32 Difratoogramas de raios-x da vermiculita expandida, vermiculita expandida organofílica e vermiculita expandida, pré-ativada e organofílica.....	79
Figura 4.33 Difratoogramas de raios X da Vermiculita expandida organofílica sem pré-ativação, com concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% do tensoativo praepagem.....	80
Figura 4.34 Difratoogramas de raios X da Vermiculita expandida organofílica com pré-ativação, com concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% do tensoativo praepagen.....	80
Figura 4.35 Difratoogramas da vermiculita expandida e organofílica com o sal não iônico, TA 50.....	81
Figura 4.36 Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílica com e sem pré-ativação, utilizando o sal quaternário praepagen WB.....	84
Figura 4.37 Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílica utilizando o sal quaternário TA 50.....	85
Figura 4.38 Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílica com e sem pré-ativação.....	86
Figura 4.39 Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílica com e sem pré-ativação.....	86
Figura 4.40 Resultados do teste de sorção para a vermiculita natural organofílica sem e com pré ativação, utilizando-se o sal quaternário praepagen WB e a vermiculita natural organofílica sem-pré ativação utilizando-se o sal quaternário TA 50.....	88
Figura 4.41 Resultados do teste de sorção para a vermiculita expandida organofílica utilizando-se o sal quaternário TA 50.....	89

Lista de Abreviaturas

® - Marca registrada

Å – Angstrom (10^{-10} m)

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG – Análise Granulométrica por Difração a Laser

DTA- Análise térmica diferencial

TGA- Análise térmica gravimétrica

CCT – Centro de Ciências e Tecnologia

CNPq – Conselho Nacional de Pesquisas Tecnológicas

CQ – Composição química

CTC - Capacidade de troca de cátions

DRX –Difração de raios X

EDX – Análise química por fluorescência de raios X

IR – Espectroscopia na região do infravermelho

ATD –Análise térmica diferencial

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

PR – Perda ao rubro

d_{001} - Distância interplanar basal

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UBM – União Brasileira de Mineração S/A

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

VN- Vermiculita natural

VPA- Vermiculita pré-ativada

VNO- Vermiculita natural organofílica

VPAO- Vermiculita pré-ativada organofílica

VE- Vermiculita expandida

VEO- Vermiculita expandida organofílica

VEPAO- Vermiculita expandida pré-ativada organofílica

V- Vermiculita

C- Clorita

E- Estantita

M- Mica

V + B – Vermiculita + Biotita

1.0 Introdução

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o ambiente marinho, é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos industriais e residenciais ou mesmo derramamento de óleos, que acarretam mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas. Recentemente observou-se um aumento particular no interesse e na preocupação com a contaminação dessas águas já que, nas últimas décadas, a influência do homem sobre os ecossistemas marinhos tornou-se muito mais intensa. A poluição do mar, oriunda principalmente pelo derramamento de petróleo, da lavagem de tanques de navios, ou mesmo decorrente dos despejos químicos é um dos problemas que mais afeta o meio ambiente (SILVEIRA, 2005). O óleo, em grandes quantidades impede ou reduz a passagem dos raios solares e a insuficiência de luz reduz a fotossíntese (produção de oxigênio a partir do gás carbônico) feita pelas algas. Há enorme prejuízo à fauna e à flora, prejudicando diretamente a cadeia alimentar (FREITAS, 1997).

Existem muitos métodos para a remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas, tais como, adsorção, precipitação química, troca iônica, processos de membranas, etc. Dentre os vários métodos existentes, a adsorção através de adsorventes naturais (argilas minerais), tem despertado interesse no desenvolvimento de pesquisas, por apresentar um baixo custo operacional quando de seu uso. Muitos estudos têm comprovado a eficiência destes adsorventes naturais para o tratamento de águas e efluentes, metais pesados e outras substâncias tóxicas (MARTINS, 1992).

Argilas organofílicas são argilas obtidas pela intercalação de sais orgânicos em suas camadas, o que faz com que sua natureza hidrofílica passe a ser hidrofóbica (com afinidade por orgânicos). Estudos mostraram que a eficiência na interação entre moléculas orgânicas e argilas organofílicas pode ser aumentada pelo uso de radicais alquilamônios de cadeia longa. Conforme esses estudos, os radicais alquilamônios de partículas longas, funcionam como

dispersante e estabilizador da suspensão das partículas de argila em solução, evitando que elas decantem, aumentando a área disponível para adsorção da molécula orgânica (SENG et al., 1996).

As argilas organofílicas foram obtidas nos últimos anos, usando-se bentonitas, modificadas, com vários tipos de sais quaternários. Entretanto, o argilomineral vermiculita, um silicato hidratado lamelar de magnésio, alumínio e ferro, possuem uma grande superfície interna, uma elevada capacidade de troca de cátions, e a carga negativa mais elevada, em comparação com outros filosilicatos 2:1 (PLACHÁ *et al.*, 2008). Assim, a possibilidade de uma excelente organofilização desse argilomineral se faz presente, levando-se em consideração que suas propriedades intrínsecas são bem melhores que á desses outros argilominerais utilizados até hoje para a obtenção de organofílicas.

Então, frente à importância e potencialidade do argilomineral vermiculita no tratamento de águas e separação de óleo, juntamente com os jazimentos presentes no Estado da Paraíba, ainda pouco estudado, somado á crescentes questões ambientais, justificam a realização desse trabalho, tanto no contexto de desenvolvimento de tecnologias de ponta, como para o desenvolvimento regional.

O grupo de pesquisa da UFCG tem desenvolvido uma série de estudos sobre argilas organofílicas, utilizando outras argilas existentes na região da Paraíba, como por exemplo, a bentonita ou mesmo argilas do exterior, obtendo-se ótimos resultados, mas, a organofilização do argilomineral vermiculita, surge como uma alternativa viável e promissora, para obtermos um material com alta capacidade de adsorção, que poderá ser feito o aproveitamento de seu potencial para uso no mercado de adsorventes de substâncias orgânicas contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias de ponta, bem como para o desenvolvimento regional.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é obter argilas organofílicas a partir do argilomineral vermiculita, visando sua aplicação na adsorção de contaminantes orgânicos.

1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- caracterizar físico-mineralogicamente a vermiculita;
- pré-ativar a vermiculita com o sal Na_2CO_3 avaliando a influência do tempo de pré-ativação e das concentrações desse sal;
- tratar a vermiculita natural e pré-ativada com um tensoativo iônico (Praepagen WB) e um tensoativo não iônico (TA50);
- estudar os mecanismos de intercalação e adsorção entre os dois tensoativos e a vermiculita;
- organofilizar a argila vermiculita após a expansão térmica ;
- determinar a habilidade da adsorção de óleos da organovermiculita
- comparar a eficiência da organovermiculita obtida a partir da vermiculita natural e pré-ativada, com a organovermiculita obtida desse argilomineral expandido, na adsorção de componentes orgânicos.

2.0 Revisão Bibliográfica

2.1 Contaminação das águas

Entre todos os problemas provocados pelo fenômeno de poluição ambiental, a contaminação das águas, e a conseqüente escassez de recursos hídricos de boa qualidade, talvez seja um dos mais preocupantes na atualidade (TIBURTIUS et al., 2004). Contaminação de águas é um problema que requer atenção especial já que, nas últimas décadas, a influência do homem sobre os ecossistemas marinhos tornou-se muito mais intensa. Dados estatísticos revelam que em alguns anos as águas do mundo não serão suficientes ou adequadas para o uso humano (UGARTE et al., 2005).

Além do derramamento de óleo por navios, barcos e plataformas de petróleo, lavagens de tanques e rompimentos de oleodutos, segundo a organização dos Estados Americanos (OEA), as atividades mineiras e metalúrgicas são as que mais contribuem para a contaminação aquática, pois utilizam um grande volume de água, óleos e lubrificantes em várias etapas do processamento do minério (SILVEIRA et al., 2006).

Entre os agentes de contaminação, existem os compostos orgânicos, que são constituídos por: carbono, hidrogênio e nitrogênio como os derivados de petróleo: benzeno, tolueno e xileno além de outros de baixo peso molecular que tem causado bastante preocupação, seja pela freqüência dos eventos que os envolve, bem como pelo elevado potencial poluente dos mesmos. Essas substâncias depositam-se em uma fina camada na superfície da água, capaz de evitar trocas entre essa e a atmosfera, causando prejuízos para a maioria das vidas no meio aquático, danos aos recursos vivos, enorme prejuízo à fauna e à flora, riscos à saúde humana, obstáculos às atividades de pesca, e prejuízo da qualidade dessa água em geral (KENNISH, 1996).

Com a necessidade de diminuir ao máximo qualquer tipo de contaminação, inúmeros métodos e materiais para retenção de óleos são estudados. Técnicas de tratamento como precipitação química, troca iônica, e degradação biológica, são métodos usados com o objetivo de ajustar as

propriedades da água contaminada de acordo com a política ambiental e promover seu descarte na natureza de acordo com essas políticas (SILVEIRA, 2006). Segundo BENTO (2005), também são utilizados tratamentos convencionais como, processos mecânicos, químicos e manuais.

Os processos mecânicos de descontaminação de águas contaminadas com óleo, possuem as desvantagens da necessidade de se ter um fácil acesso ao local do vazamento, o manuseio e a grande quantidade de equipamentos torna a operação, complexa, além de que, em alto mar o fluxo de correntes acarreta uma redução na eficiência no processo. Nos processos químicos, agentes químicos dispersantes são utilizados com a finalidade de reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a água e fazer com que a mancha de produtos se quebre em pequenas gotículas que são distribuídas pelo volume de água, mas devido à toxicidade de determinados produtos químicos o uso desses dispersantes poderá gerar danos ambientais mais significativos que o próprio óleo derramado (YOUNG et al., 2005).

Devido à todas essas desvantagens dos métodos existentes, materiais de ação adsorvente, produtos mais econômicos e de maior eficácia vem sendo empregados com intuito de substituir estas técnicas tradicionais. Estes materiais adsorventes são sólidos porosos, essencialmente naturais, que possuem afinidade específica para determinado composto. Dentre estes materiais comerciais se encontram uma variedade de argilas, madeiras, géis, alumina e silicatos e o carvão ativado, que funcionam de forma eficaz em um grande número de aplicações, mas sofrem com a falta de reversibilidade (SHEINTUCH e MEYTAL, 1999), a incerteza para determinar se a sua capacidade total foi atingida, e a incapacidade de remover espécies orgânicas altamente polares (SUTHERLAND et al., 2004). Como resultado, novas tecnologias de purificação de água têm sido propostos para o desenvolvimento de métodos alternativos de adsorção, tais como osmose reversa, biorremediação e química reativa. No entanto, ainda existe o potencial para novos métodos de adsorção baseados na utilização de materiais avançados (AHMADUN et al., 2009; SHANNON e SEMIAT, 2008).

Então, diante das consequências do derramamento de óleo no meio ambiente e a falta de métodos eficientes e econômicos para a remediação do problema, pesquisas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de buscar novos materiais e métodos que possam ser capazes de reduzir o impacto poluente do óleo na água. O uso de argilas para essa finalidade vem mostrando resultados promissores, e existe a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre o comportamento desse material quando utilizado como adsorvente.

2.2. Adsorção

A adsorção é utilizada como um processo de purificação há vários séculos, mas só recentemente o seu uso teve um impulso maior passando a ser aplicada em processos de purificação e separação. Seu emprego está associado não somente a purificação de água, açúcar, ar e etc., mas também, na separação de produtos de alto valor agregado (óleos isolantes) (CURBELO, 2002).

A teoria da adsorção é baseada na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico ou químico. Na mistura, o composto diluído na fase fluída, gás ou líquido, se difunde, indo do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. Quando a molécula atinge a superfície do material sólido, as forças residuais, resultantes, do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície do adsorvente, criam um campo de força que atrai e aprisiona a molécula. O tempo de residência da molécula na superfície é uma função direta da energia com que a molécula é segura (HOMEM, 2001).

Segundo SOUSA (2009), dependendo da natureza das forças envolvidas, são diferenciados dois tipos de adsorção: física ou fisissorção e química ou quimissorção. A adsorção física caracteriza-se por forças atrativas relativamente fracas, principalmente interações de Van der Waals, que apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas. Uma molécula fisicamente adsorvida retém sua identidade, embora

possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície (MOORE, 1965). Ocorre a baixas temperaturas com possibilidade de formação de multicamada de moléculas na fase adsorvida. As moléculas do fluido aderem á superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante.

Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é, portanto inalterada. Geralmente, é reversível. Em decorrência das altas capacidades de retenção alcançadas com a multicamada e a facilidade de recuperação do adsorvente, a fisissorção é empregada na maioria dos processos de separação e purificação por adsorção.

Na quimissorção, as forças de interação são equivalentes as de uma reação química, comparativamente mais forte e mais específica que as da fisissorção. Formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a conseqüente formação da ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. A adesão das moléculas fluidas acontece em monocamada e são necessárias elevadas temperaturas para vencer a energia de ativação. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente. Sua principal aplicação é na catálise heterogênea (RODRIGUES, 2009).

Segundo YU et al., (2010) a técnica de adsorção tem sido utilizada não só pela sua eficiência, mas também pela sua praticidade e simplicidade de aplicação principalmente no tratamento de água, além da disponibilidade de uma gama extensiva de adsorventes e os argilominerais despontam como fortes candidatos por causa da abundância no ambiente, larga variedade, baixo custo e boas propriedades de adsorção. Nos últimos anos o processo de adsorção tem aparecido como uma técnica de grande potencial para o tratamento de águas e efluentes industriais, contaminados por óleo, metais pesados e outras substâncias tóxicas (CURBELO, 2002). Estudos realizados por (MARTINS, 1994; MACHADO, 2000; JINANFENG et al., 2007; FROEHNER

et al., 2008), entre outros, comprovaram a eficiência desse processo para esses fins.

2.2.1 Adsorventes

Uma das etapas do desenvolvimento de um processo de separação por adsorção é a escolha do adsorvente adequado ao processo em estudo. Para alcançar um alto grau de adsorção um adsorvente deve ter uma alta área específica, a qual implica em uma estrutura altamente porosa, com microporos (CURBELO, 2002).

As argilas possuem algumas propriedades de grande importância para sua utilização em solos, sedimentos e águas, podendo-se citar: hidrofilicidade, elevada área superficial, alta capacidade de troca iônica, e uma estrutura que proporciona uma forte tendência na sorção de espécies químicas. Portanto, apresentam importante papel no transporte e reações com resíduos biológicos, compostos químicos orgânicos, gases e outros tipos de poluentes em águas (ABATE, 2003). Podem ser modificadas e são amplamente aplicadas como catalisadores heterogêneos, adsorventes de poluentes orgânicos, trocadores de íons tóxicos entre outras aplicações (WANDERLEY, 2009). O interesse em seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agredam o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço. A possibilidade de modificação química das argilas permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, principalmente como adsorventes, agregando valor a esse recurso natural (NETO e NETO, 2009). As propriedades adsorptivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida (DABROWSKI, 2001)

Entre os adsorventes existentes, o carvão ativado é o adsorvente geralmente utilizado na remoção de uma grande variedade de compostos orgânicos (ALTHER, 1995), mas devido ao custo, sua aplicação em grande escala para o tratamento de águas contaminadas é limitada (YU et al., 2010). Segundo MYSORE et al., (2005) .Outra desvantagem do uso do carvão ativado

é porque o óleo emulsionado pode obstruir os poros durante a operação. Intensivas pesquisas vem sendo realizadas buscando alternativas menos dispendiosas e efetivas para a remoção de contaminantes da água.

Argilas organicamente modificadas são amplamente utilizadas como sorventes para compostos orgânicos não iônicos hidrofóbicos na área de tecnologia ambiental, por exemplo, tratamento de resíduos e de efluentes (PLACHÁ, 2008).

BERGMAN e O'KONSKI (1963) fizeram o primeiro estudo sobre o comportamento de adsorção de um corante catiônico em argilas. Os autores observaram através da análise da espectroscopia do infra vermelho, a presença de quatro bandas distintas perto de (575, 610, 670 e 760) nm. Essas bandas evidenciaram através dos grupos funcionais a presença do corante na argila o que comprovaria a adsorção.

Argilominerais na sua maioria possuem uma estrutura em camadas e são considerados materiais receptores (MOUZDAHIR et al., 2007), porém, são naturalmente hidrofílicos e, portanto, não são eficientes sorventes para compostos orgânicos. Nas últimas quatro décadas autores investigaram modificações na superfície das argilas, incluindo intercalações, com vários cátions orgânicos, especialmente os surfactantes catiônicos com grupos quaternários de amônio, obtendo-se assim as argilas organofílicas, essas argilas são materiais hidrofóbicos que prontamente adsorvem compostos orgânicos (PLACHÁ 2008; PAIVA et al., 2008; YU et al., 2010). Poluentes orgânicos, como o benzeno, tolueno, pesticidas, hidrocarbonetos halogenados, fenol ou seus derivados, são efetivamente adsorvidos na parte hidrofóbica da estrutura da argila modificada (MAJDAN et al., 2005).

O processo de adsorção com argilas se comparado com outros, tornou-se um dos métodos mais utilizados para remoção de contaminantes tóxicos de água, porque é muito efetivo, econômico, versátil e simples, além de ter as vantagens adicionais de aplicabilidade a concentrações muito baixas, conveniente para usar em processos contínuos e de batelada, facilidade de operação, possibilidade de regeneração e reuso, disponibilidade abundante e baixo custo (BHATTACHARYYA, 2008).

Recentemente tem havido um interesse crescente em pesquisas que utilizam argilas naturais, como a bentonita, caulinita, illita e zeólita para a remoção de metais tóxicos e contaminantes orgânicos em solução aquosa. FROEHNER, (2008); DAI et al., 2008) pesquisaram o comportamento sortivo entre as argilas montmorilonita e atapulgita naturais e essas modificadas organicamente na adsorção de contaminantes orgânicos e demonstraram que a presença de cátions orgânicos na superfície dessas argilas aumentam suas capacidades de sorção.

Em algumas circunstâncias os cátions interlamelares podem ser substituídos por espécies químicas de natureza orgânica ou inorgânica através de reações de intercalação, ocasionando modificações no espaçamento interlamelar ou ainda modificações do material por reações onde ocorre o ancoramento dessas espécies na superfície do material. Os argilominerais são, portanto, sólidos eficientes para a promoção tanto das reações de intercalação como modificação apenas da superfície externa do material (NEUMANN, 2000).

Adsorções de vários compostos orgânicos foram feitos nos últimos anos, especialmente usando esmectitas organicamente modificadas. Por exemplo adsorção do naftaleno por bentonitas, caulinitas e haloisitas modificadas com o hexadeciltrimetilamônio catiônico (HDTMA) (LEE et al, 2004; KARAPANAGIOTI et al, 2005). No entanto, é sabido que vermiculitas têm uma grande superfície interna, superior capacidade de troca de cátions e maior carga negativa nas camadas de silicato, em comparação com outros filossilicatos de camadas 2:1 (YARIV et. al, 2002). Além de possui outra grande vantagem de ser amplamente disponível no Brasil e em alguns outros países. Apesar do potencial uso de vermiculita como um adsorvente em aplicações ambientais, poucos estudos têm sido publicados sobre este assunto. Por essa razão se faz necessária a ampliação do conhecimento com relação á utilização deste argilomineral na adsorção de contaminantes orgânicos.

2.3. A Vermiculita

A origem do nome vermiculita vem do latim *vermicularis*, ou seja na forma de um verme. Isto se deve ao fato de que sob aquecimento, a altas temperaturas, o mineral se expande macroscopicamente, assumindo um aspecto alongado e curvado, semelhante a um verme (MACHADO, 2000). A primeira referência sobre vermiculita surgiu em 1824 nos Estados Unidos e a primeira exploração comercial inicia-se, no colorado, EUA, em 1915 (GRIM, 1968). Entretanto, o termo vermiculita era mal definido e usualmente aplicado a qualquer mineral micáceo macroscópico que se esfoliava quando aquecido. A vermiculita só passou a ser considerada como um mineral distinto a partir dos trabalhos publicados na década de 30 por (GRUNER, 1934; KAZANTEC, 1934 e HENDRICKS e JEFFERSON, 1938) que estudaram e caracterizaram a sua estrutura. Estes experimentos revelaram que muitos minerais antes classificados como vermiculita eram na realidade uma interestratificação de mica – vermiculita.

A vermiculita é um silicato hidratado lamelar de magnésio, alumínio e ferro, geralmente formado pela alteração hidrotermal de minerais tais como mica, biotita e flogopita. Como micas, vermiculitas são silicatos em camadas, Sua unidade básica estrutural é uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas (filossilicatos 2:1) (DOMÈNECH e PERAL 2006).

Na família dos argilominerais 2:1 de ocorrência natural, a vermiculita é um membro muito importante. É amplamente utilizado para fins industriais e propósitos fundamentais, quer na forma original ou modificada (BRIGATTI et al., 2006; SLADE e GATES, 2004). A sua fórmula estrutural pode ser: $(\text{Mg,Ca})_{0,7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6,0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$ sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis. Uma aplicação importante da vermiculita é como material adsorvente, devido á suas propriedades de troca iônica, semelhante a algumas argilas e zeólitas (OLIVEIRA, 2009).

A principal propriedade da vermiculita é a de se esfoliar, ou expandir, sob forma de camadas quando submetido a altas temperaturas, produzindo um material de baixa densidade e esta característica a difere de outras micas (MACHADO, 2000).

Devido à constante presença da água na estrutura da vermiculita, essa argila possui uma estrutura em camadas que apresenta uma grande possibilidade de ser expandida (IBRAHIM, 1999). A vermiculita pode ser definida de maneira genérica como um mineral inerte, quimicamente puro, não carcinogênico, não contendo amianto, sendo ainda não corrosivo, não combustível, não alérgico, inodoro, à prova de ataques de microorganismos e que não se encharca quando umedecido (SYMONS, 2002). Contaminantes na vermiculita podem acarretar propriedades indesejáveis, como por exemplo, o ferro pode motivar o aparecimento de coloração, enquanto a presença de cromo ou cádmio pode causar toxicidade ao produto final (MONCADA, 2005).

A vermiculita Brasileira possui uma grande vantagem se comparada com a de outros países de não possuir amianto, na sua composição mineralógica, o que agrega ainda mais valor à esse argilomineral de nosso país (UGARTE, 2005).

2.3.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina da vermiculita é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício e uma camada octaédrica de alumínio Figura 2.1

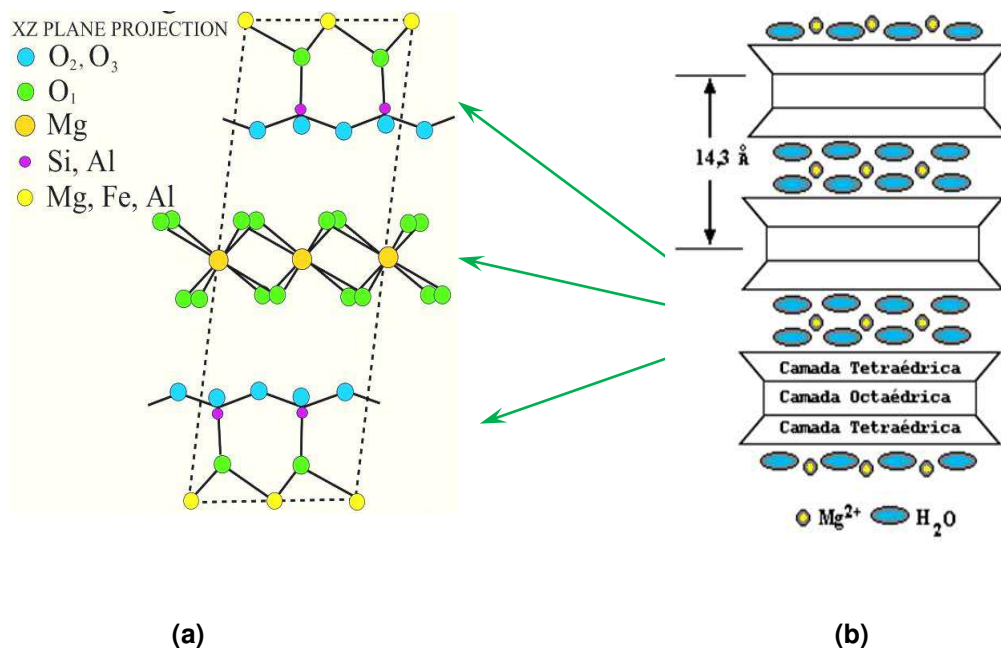


Figura 2.1 a) Estrutura cristalina da vermiculita, b) Estrutura da vermiculita com cátions de Mg hidratado nas regiões entre camadas de H₂O, FONTE: BIGHAM et al., 2001.

As unidades tetraédricas estão arranjadas em uma rede hexagonal ao longo do plano basal. A carga lamelar negativa surge principalmente da substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺ nos sítios tetraédricos. As folhas octaédricas são constituídas por átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio, compondo Al(OH)₃, como pode ser visto na Figura 2.3a. A carga lamelar negativa nessas folhas octaédricas surge principalmente da substituição de Fe³⁺ e Al³⁺ por Mg²⁺. (SILVEIRA, 2006; BRIGATTI et al., 2006.; SLADE e GATES, 2004).

Portanto, essa estrutura sanduíche exclusiva dota a vermiculita de excelentes propriedades físico-químicas. Se comparada por exemplo com a montmorilonita, a vermiculita tem uma maior densidade de carga de camadas e mais forte eficácia (BRIGATTI et al., 2006; CAPKOVA e SCHENK, 2003). As camadas tetraedro-octaédro-tetraedro são separadas pela rede de hidratação das duas folhas de moléculas de água que se arranjam numa coordenação octaédrica com cátions principalmente de magnésio, como pode ser visto na Figura 2.2b Este se instala no meio, entre as folhas de água e entre as camadas do silicato. O desequilíbrio de cargas é balanceado por esses íons (SILVEIRA, 2006).

Na estrutura lamelar localizam -se os cátions hidratados e moléculas de água ligadas ou não a sua estrutura. As moléculas de água que se encontram ligadas tendem a um equilíbrio com o ambiente, podendo ser incorporadas ao mineral sem destruir ou alterar sua estrutura e, conseqüentemente sem modificar a morfologia de suas lamelas (BRAGA, 2008). As moléculas de água que intercalam as camadas de alumínio e silício na estrutura do mineral, respondem pelo seu elevado índice de expansão.

2.3.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da Vermiculita

Os cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar conferem às argilas propriedades de troca catiônica, isto é, os cátions podem ser trocados por outros cátions presentes em solução aquosa sem que a estrutura cristalina da argila se modifique, dando à argila propriedades de adsorção (FROEHNER et al., 2009). A capacidade de trocar e reter íons na superfície e no espaço interlamelar existente entre as camadas da estrutura cristalina dos argilominerais é uma propriedade de enorme importância em todas as áreas onde os argilominerais são utilizados, devido a que os íons trocáveis influem fortemente nas propriedades físico-químicas e tecnológicas desses argilominerais (SANTOS, 2006). Nas argilas lamelares a capacidade de troca catiônica é grande devido à geometria do espaço interlamelar ser adequado, o que não ocorre nas argilas fibrosas (SILVA, 2010).

De todos os argilominerais conhecidos, a vermiculita apresenta a maior capacidade de troca catiônica, A sua capacidade de troca catiônica é estimada em valores na faixa entre 100 a 200 meq/100 g (MACHADO, 2000). Sendo que 80% da capacidade de troca de cátions se deve a substituição nas camadas 2:1 e o restante as superfícies laterais da partícula (SOUZA-SANTOS, 1989).

Os cátions podem ser classificados, do cátion que possui maior facilidade de troca catiônica para o que possui menor facilidade de troca, na seguinte seqüência: Li, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺ H₃O⁺ (SOUZA SANTOS, 1989). De acordo com esta classificação, o Na⁺, um cátion

monovalente, teria maior facilidade de substituir a outros íons, em comparação a cátions divalentes como Sr^{2+} e Ba^{2+} (VALDIVIEZO, 2005).

As pequenas dimensões dos cristais e a elevada capacidade de troca de cátions (CTC) dos argilominerais, especialmente da vermiculita, fazem com que as reações de intercalação sejam rápidas e que as trocas sejam muitas vezes 100% completas (SOUSA SANTOS, 1989). Segundo SANTOS et al., (2007) devido à excelente capacidade de troca iônica, semelhante às zeólitas e bem maior que de algumas argilas a utilização da vermiculita como material adsorvente de compostos orgânicos poluentes tem se destacado.

2.4 Vermiculita Expandida

A piro-expansão é um processo rápido e simples e proporciona modificações estruturais na direção do espaço basal, possibilitando assim ampliar as aplicações do mineral vermiculita, por consequência das variações nas propriedades finais deste MARCOS et al., (2009).

Quando a vermiculita é aquecida a $\approx 1000^\circ\text{C}$ durante um curto período de tempo, a água situada entre as camadas é rapidamente vaporizada, exercendo um efeito perturbador sobre as partículas, industrialmente chamado de esfoliação. Como consequência, um material altamente poroso é formado e esse torna-se propício á muitos usos industriais. As partículas de vermiculita são expandidas normal ao plano de clivagem basal para vinte ou trinta vezes do seu tamanho original. Vários autores (MIDGLEY e MIDGLEY, 1960; COUDERC e DOUILLET, 1973; JUSTO et al, 1989; MARCOS et al, 2009) constataram que a maior expansão é alcançada no caso da mistura da camada de vermiculita minerais de mica ou camada de vermiculita - minerais mistos contendo vermiculita nos estados de hidratação diferentes.

Quando se aquece o mineral até a temperatura de 150°C , remove-se apenas a água responsável pela umidade. Este é um processo reversível, isto é, as situações de equilíbrio retornam nas condições de temperatura e pressão. Na faixa de temperatura que vai desde 150°C até 250°C elimina-se a água quimicamente ligada á vermiculita (NASCIMENTO, 2008). Se a vermiculita passa por esse aquecimento gradual até essa faixa de temperatura e depois é

submetida repentinamente, a uma alta temperatura, ela não exibe mais a propriedade de expandir-se macroscopicamente. Isto ocorre porque as moléculas de água, que deveriam se transformar em vapor e pressionar as lâminas do mineral, já foram “aliviadas” do espaço intercamadas pelo aquecimento gradual (MACHADO, 2000). Quando a perda dessas moléculas de água acontece de forma rápida, como num aquecimento brusco a altas temperaturas (entre 800-1100°C), a vermiculita se expande. ocorre o processo de remoção da água á estrutura do mineral e também, o processo de desidroxilação da vermiculita, considerados irreversíveis.

A Figura 2.2 mostra a estrutura básica da vermiculita em diferentes estágios de hidratação. Com o aquecimento da vermiculita o espaçamento inicial de 14,81 Å passa a apresentar um espaçamento basal de 14,36 Å, este estado apresenta dois planos interlamelares incompletos de moléculas de água como conchas de hidratação ao redor dos cátions trocáveis. A desidratação da fase 14,36 Å leva a uma fase com espaçamento igual a 13,82 Å que corresponde a uma estrutura que contem dois planos de moléculas de água ligeiramente incompletos com um arranjo diferente. Ao prosseguir com a desidratação, ha uma mudança progressiva de fase para 11,59 Å. com um único plano de moléculas de água. Finalmente existe ainda uma fase com distancia 9,02 Å. que não possui nenhuma molécula de água no espaço interlamelar (FONSECA, 2003).

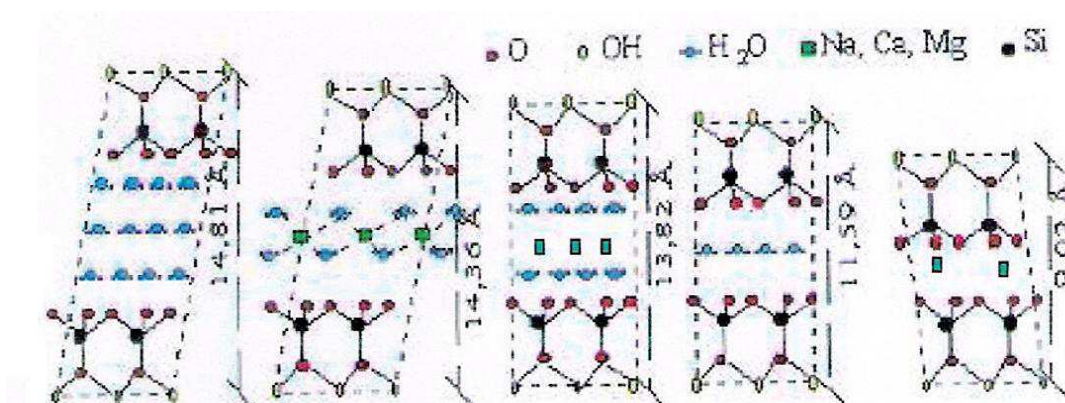


Figura 2.2 - Estrutura Básica da Vermiculita em Diferentes Estágios de Hidratação

Fonte: FONSECA, 2007

PÉREZ-MAQUEDA et al., (2003), fizeram um estudo sobre a expansão térmica da vermiculita em seu estado natural (Mg^{2+} -Vermiculita); tratada com Na_2CO_3 , (Na^+ -vermiculita) e intercalada com Amônia; (NH_4^+ -Vermiculita). Neste trabalho foi observado que a vermiculita natural é caracterizada pela distância interplanar de 14.4 Å. Depois do aquecimento de 125 a 225°C a distância interplanar diminuiu a 11.6 e 10.25 Å, respectivamente. Essas distâncias interplanares refletiram a presença de dois, um e aproximadamente zero número de camadas de água no espaçamento interplanar desse argilomineral. O valor de 10 Å da distância interplanar corresponde que a amostra aqueceu a 250-650°C, nessa pesquisa também foi detectado que íons de Mg^{2+} quase insolúveis estavam presentes na vermiculita natural depois que a vermiculita foi aquecida a estas temperaturas. O espaçamento interlamelar das amostras da vermiculita, natural, vermiculita sódica e vermiculita intercalada com amônia aquecidas a várias temperaturas, podem ser comprovadas na Tabela 2.1.

A piro-expansão é um processo rápido e simples e proporciona modificações estruturais na direção do espaço basal, possibilitando assim ampliar as aplicações do mineral vermiculita, por consequência das variações nas propriedades finais deste, Figura 2.3. Segundo MARCOS et al., (2009) a maior expansão da vermiculita é alcançada no caso da mistura de minerais vermiculita-mica, ou mistura na camada de minerais da vermiculita contendo diferentes estágios de hidratação. JUSTO et al., (1989) concluíram que a composição química influenciaria o processo de esfoliação.

De acordo com COUDERC e DOUILLET (1973), a maior expansibilidade dos minerais interestratificados é devido ao fato de que as moléculas de água escapando do espaço interlamelar colidem com as camadas de mica, afastando-as das camadas da vermiculita. Segundo (MARCOS e RODRIGUEZ, 2009) esse resultado é contestável, pois vermiculitas puras com um maior teor de água interlamelar do que vermiculitas interestratificadas teria um maior expansibilidade. No entanto o efeito oposto ocorreu.

Tabela 2.1 Espaços interlamelares das amostras de vermiculita aquecidas á várias temperaturas.

	Temperatura °C	Espaço interlamelar d/Å
Mg ²⁺ Vermiculita	25	14,4
	125	11,6
	225	10,25
	325	10,15
	650	10,00
	750	9,98/9,2
	850	9,98
Na ⁺ Vermiculita	25	12,16
	225	9,99
	325	9,99
	500	9,86
	900	9,69
	950	9,67
NH ₄ ⁺ Vermiculita	25	10,7
	225	10,6
	325	10,54
	500	10,45
	700	10,27/9,2
	775	10,18/9,09
	825	9,11

Fonte: PÉREZ-MAQUEDA et al., 2003

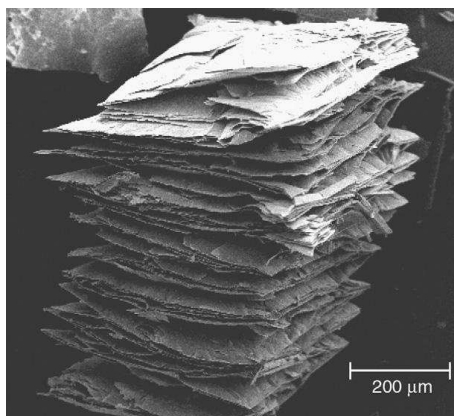


Figura 2.3 MEV da vermiculita da China aquecida abruptamente até 1000°C durante 1 min

Fonte: MARCOS et al.,(2009).

MARCOS et al.,(2009) fizeram estudos de expansão em algumas vermiculitas, de alguns países e denominaram de vermiculita, tipo 1, aquelas que possuíam como principais cátions nas intercamadas, o Mg^{2+} ou Mg^{2+} e $K^+ < 1$ e tipo- 2 as que possuíam $K^+ \geq 1$ e ou Na^+ e ou Ca^{2+} com ou sem Mg^{2+} como principais cátions nas intercamadas. Após o aquecimento abrupto em 1000°C durante 1 min, Figura 2.4, os autores verificaram que a vermiculita do tipo-2 apresentou um maior valor de superfície específica e uma maior capacidade expansiva que a do tipo-1, devido à seu maior teor de Fe^{2+} o que pareceu facilitar a fixação do potássio no espaço interlamelar. Este fato faz destes materiais amostras comerciais muito apropriadas para reterem substâncias contaminantes.

A piro-expansão também serve para fazer a purificação desse mineral, pois a presença de minerais associados, além de matéria orgânica é comum na vermiculita, tais impurezas dificultam ou mesmo comprometem processos de modificações da matriz e como consequência a qualidade final do sólido obtido (RAPOSO, 2008). Em pesquisas realizadas por RAPOSO (2008), utilizando-se a piro-expansão desse argilomineral como método de retirada de matéria orgânica, mostrou que com esse método, houve uma redução de modo significativo a matéria orgânica existente.

A vermiculita também se expande macroscopicamente quando em contato com peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , adquirindo algumas propriedades idênticas as da vermiculita esfoliada a altas temperaturas (MACHADO, 2000). MUROMTSEV et al., (1990) estudaram a reação entre a vermiculita e 30% do H_2O_2 e relataram que a esfoliação ocorrida foi relacionada à separação das camadas de silicato com o oxigênio formado pela decomposição do peróxido e a ruptura do equilíbrio entre as camadas e os cátions intercalados foi devido à liberação vigorosa dos grupos de hidroxilas das estruturas o que causou uma ótima separação entre as camadas, porém essa expansão não atinge resultados tão expressivos como os encontrados na realização da expansão térmica dessa argila.

Segundo ASSUNÇÃO (1985), os fatores que influenciam o grau de esfoliação da vermiculita são:

- velocidade de aquecimento (pois o aumento gradual e lento da temperatura não causa esfoliação);
- tamanho das partículas (Partículas muito pequenas, a água interlamelar pode ser facilmente removida e essas não esfoliam tanto quanto as partículas maiores);
- características do Mineral (Um mineral apenas parcialmente alterado, com a presença de biotita ou outras micas), não apresentam boa expansão.

O panorama futuro do consumo de vermiculita é bastante promissor, visto que, vem aumentando as pesquisas sobre novas aplicações para esse mineral, tanto para o material esfoliado como para o produto natural, gerando, desta forma, novas áreas e segmentos de aplicação aliados a novos interesses comerciais (VALDIVIEZO et al., 2002).

A vermiculita na sua forma esfoliada ou expandida tem como principais propriedades: baixa densidade, baixa condutividade térmica e acústica, caráter quimicamente inerte, elevada capacidade de absorção de líquidos, somente

pode ser atacada pelo ácido fluorídrico a quente, pode absorver até cinco vezes o seu peso em água, é lubrificante e tem as características necessárias aos materiais filtrantes.

2.5 Ação Adsorvente da Vermiculita

Devido às suas características peculiares, a vermiculita apresenta características físico-químicas especiais, que determinam suas propriedades superficiais e as interações com substâncias orgânicas. Desta forma este argilomineral se apresenta como um ótimo precursor na formação de novos materiais híbridos através de reações na superfície externa e no espaço interlamelar. A vermiculita vem sendo estudada como adsorvente por muitos pesquisadores em suas diversas formas, para diferentes objetivos, explorando sua facilidade em ser ativada e modificada (MARTINS, 1992). Suas propriedades de superfície, somadas aos altos valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial negativa (oriundas das substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} e de Si^{4+} por Al^{3+} e também devido a ligações partidas dos íons superficiais do cristal, tornam este material adequado para o uso como adsorvente ou como carregador (DE LA CALLE e SUQUET, 1988).

Como adsorventes de cátions metálicos tais como cobre (II), chumbo (II) e zinco (II), a vermiculita natural mostrou-se bastante eficiente. Neste caso é necessária a ativação da vermiculita por NaCl e NaOH porque esses reagentes aumentam a cinética de adsorção da vermiculita natural (PINTO e GUBULIN 2001). Estudos realizados por LIU et al., (2010) mostraram que o argilomineral vermiculita em sua forma natural adsorve íons de metais pesados como Ag^+ , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , sendo que os íons de Pb^{2+} foram os que apresentaram maior adsorção.

Segundo YU et al., (2010), analisaram a utilização do carvão ativado e a vermiculita como material adsorvente para águas residuais. Os autores acreditavam que a vermiculita poderia substituir o carvão ativado para essa finalidade porque essa iria reduzir significativamente os custos com o

tratamento dessas águas. No entanto, existem poucos estudos sobre a vermiculita hidrofobizada aplicada a tratamento de águas residuais.

Segundo SILVEIRA (2006) um dos primeiros relatos do processo que visa hidrofobizar a superfície da vermiculita com a utilização de reagentes químicos orgânicos foi descrito por (MESYATS et al., 1988).

Muitos autores estudaram a eficiência do mineral vermiculita como adsorvente. Sendo que nessas pesquisas, esse mineral foi expandido termicamente e logo após foi submetido à ação de agentes hidrofobizantes (tensoativos). MARTINS (1992), utilizou como tensoativo derivados do silício. Pesquisas realizadas por MESYATS et al., (1988) utilizaram parafinas como tensoativo; PINTO (1994) utilizou óleo de linhaça e PINTO, MELO e MELO (2004) utilizaram cera de carnaúba. De acordo com todas essas pesquisas a vermiculita modificada com esses tensoativos foi aplicada com sucesso como adsorvente de compostos orgânicos.

SILVA JR et al., (2003) utilizaram a vermiculita expandida num processo de aquecimento á 800 °C durante 30 min e logo após hidrofobizada com a cera de carnaúba (*Copernicia cerifera*). Os resultados mostraram que a vermiculita na sua forma hidratada apresentou uma baixa capacidade adsorptiva, cerca de 10% quando colocada em contato com o óleo bruto. Por outro lado, a vermiculita expandida e hidrofobizada com essa cera, mostrou uma alta capacidade de adsorção, cerca de 50% do óleo bruto foi adsorvido.

UGARTE et al., (2005) estudaram a adsorção e dessorção da vermiculita expandida e feita hidrofóbica, utilizando-se alguns óleos com composição orgânica, como: andiroba, babaçu (bruto e purificado), copaíba, mamona e óleo de pequi. Os resultados mostraram que a vermiculita adsorveu quantidade elevada de óleo, com eficiência de até 99%, sendo o melhor resultado apresentado pelo óleo de andiroba, com posterior índice de liberação de 90% do óleo incorporado, além de ter se mantido a hidrofobicidade do mineral para ser usado em ensaios posteriores.

SILVEIRA et al., (2006) realizaram estudos sobre a vermiculita hidrofobizada e a vermiculita somente expandida de diferentes granulometrias e testadas quanto à adsorção de um ácido graxo, o ácido oléico. Os resultados

desse estudo mostraram que as vermiculitas somente expandidas adsorveram menor quantidade de ácido oléico e atingiram a saturação mais rapidamente que as vermiculitas hidrofobizadas mais finas. Em todos os tempos de contato as vermiculitas hidrofóbicas apresentaram uma maior adsorção de ácido oléico quando comparadas as vermiculitas somente expandidas. Essa diferença no comportamento das amostras de vermiculita citadas pode ser explicada da seguinte forma: a vermiculita expandida possui aberturas entre suas camadas, sendo essas aberturas, às vezes, largas, mas, também, podendo ser muito estreitas, ou seja, elas não se apresentam uniformes, dificultando, dessa forma, a entrada do ácido oléico no seu interior. A vermiculita hidrofobizada, além de possuir as aberturas não uniformes, ainda possui os sítios provenientes do agente hidrofobizante. Esses sítios são responsáveis pela adsorção imediata por se encontrar na superfície do mineral, mas, também, são responsáveis pela adsorção lenta, pois esses sítios podem estar localizados entre as aberturas das camadas.

SILVA Jr et al., (2007), observaram que vermiculitas hidratadas e hidrofobizadas exibiram uma baixa capacidade de adsorção de óleos contaminantes, por outro lado a vermiculita expandida e hidrofobizada mostrou uma alta capacidade de adsorção desse óleo.

LAGO et al., (2010) desenvolveram várias pesquisas objetivando aumentar a hidrofobicidade da vermiculita, visando sua aplicação em sistemas de contenção de derramamento de óleo no mar. Os autores desenvolveram um pó formado com nanopartículas magnéticas, recoberto por estruturas de carbono. Essas partículas formam nanoestruturas (cujas dimensões chegam à bilionésima fração do metro), constituídas de ferro ou magnesita que são atraídas por ímã, podendo assim ser facilmente manipuladas. Por meio de manipulação em laboratório, essas nanopartículas magnéticas são recobertas com nanotubos de carbono, formando uma espécie de invólucro. Além de preservar as características magnéticas da nanopartícula, o carbono também pode se ligar a diversas substâncias como substâncias orgânicas. Esse pó magnético foi colocado na superfície da vermiculita, com isso, a capacidade de absorção dessa para orgânicos aumentou em dez vezes.

2.6 Tensoativos

Os agentes tensoativos ou surfactantes, são substâncias que alteram fundamentalmente as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas. Todos os surfactantes possuem uma característica comum, possuem uma parte da molécula polar hidrofílica, e outra parte de natureza apolar ou hidrofóbica (BORSATO et al., 2004). Os surfactantes agem reduzindo a tensão superficial substancialmente, orientando sua parte hidrofílica para a fase aquosa e a sua parte hidrofóbica na direção contrária a esta fase e podem ser classificados de acordo com as cabeças hidrofílicas em aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou anfóteros (OLIVEIRA e MEI, 2009)

2.6.1 Tensoativos iônicos

Tensoativos iônicos, são tensoativos que apresentam um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, (Figura 2.4) e constituem um grupo importante de produtos químicos industriais. Esses compostos não são tóxicos, mas biodegradáveis, com propriedades tensoativas ou surfactantes (DIAZ, 1994).

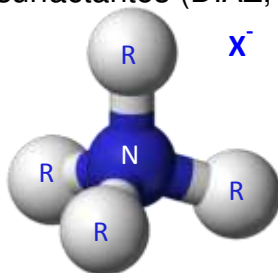


Figura 2.4- Fórmula estrutural do tensoativo catiônico, R = radical orgânico, X^- = halogênio **Fonte:** PAIVA, 2008.

Os tensoativos iônicos são produzidos a partir de amins de cadeia longa que por sua vez são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos que são misturas de ácidos com cadeias alquílicas de diferentes comprimentos, extraídos de óleos e gorduras naturais como sebo (tallow), coco e dendê (FERREIRA, 2008).

Os principais tipos de tensoativos iônicos, que geralmente estão na forma de cloreto ou brometo e são comumente usados na preparação de argilas organofílicas podem ser visualizados na Tabela 2.2. O tensoativo iônico mais utilizado em pesquisas é o haleto de diestearil dimetil amônio (Praepagem WB®), Figura 2.5 (PAIVA, 2008).

Tabela 2.2 Principais tipos de tensoativos iônicos

Tensoativo iônico	Fórmula química
Haleto de diestearil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2N^+]X^-$
Haleto de dialquil dimetil amônio	$[(CH_3)_2R_2N^+]X^-$
Haleto de alquil benzil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)RN^+]X^-$
Haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})(C_2H_4OH)N^+]X^-$
Haleto de alquil trimetil amônio	$[(CH_3)_3RN^+]X^-$
Haleto de cetil trimetil amônio	$[C_{12}H_{33}N^+ (CH_3)_3]X^-$

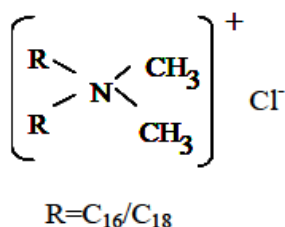


Figura 2.5- Estrutura molecular do tensoativo iônico (Praepagem WB)

2.6.2 Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas FENDLER et al., (1972). Os tensoativos não-iônicos, devido à sua baixa toxicidade e potencial de biodegradação, são utilizados comumente, como detergentes

domésticos e já foram testados para a remediação de solos contaminados e organofilização de esmestitas. Tensoativos não-iônicos, como o TA 50, foram testados por FERREIRA et al., (2008) com essas finalidades. Segundo esses autores, o mecanismo de adição dos tensoativos não-iônicos nas argilas é diferente do método apresentado para tensoativos iônicos (tensoativos quaternários de amônia). Em razão da ausência de grupos funcionais iônicos nos tensoativos não-iônicos, pontes de hidrogênio podem ser consideradas as principais forças motrizes para adsorção desses tensoativos. Em alguns casos, argilas organofílicas obtidas por tensoativos não-iônicos são mais estáveis quimicamente que as obtidas utilizando-se tensoativos iônicos. FERREIRA et al., (2008)

2.7 Argilas organofílicas

Argilas organofílicas são argilas obtidas através de trocas dos cátions inorgânicos presentes entre as camadas estruturais das argilas por cátions orgânicos dos tensoativos catiônicos (QACs). Após essa troca um novo material com diferentes propriedades é produzido (VALENZUELA DÍAZ, 1999).

Argilominerais naturalmente são hidrofílicos (possuem afinidade pela água) e portanto, eles não são eficientes sorventes para compostos orgânicos. Nas últimas quatro décadas muitos autores investigaram modificações, incluindo intercalações de argilominerais, com vários cátions orgânicos, especialmente os surfactantes catiônicos com grupos quaternários de amônio. Após a intercalação com esses tensoativos e a troca dos cátions, esses argilominerais torna-ser complexos hidrofóbicos que prontamente adsorvem compostos orgânicos (PLACHÁ, 2008).

De acordo com LABA, (1993) as trocas catiônicas acontecem da seguinte forma a parte catiônica das moléculas do tensoativo catiônico ocupa os locais onde anteriormente estavam os cátions inorgânicos ou os cátions de sódio (em caso de pré-ativação), e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilomineral. A substituição do cátion inorgânico ou Na^+ pelo cátion quaternário de amônio altera a distância interplanar basal da argila (PAIVA, 2008). Haverá um aumento associado no espaçamento entre as

camadas, as propriedades das argilas serão alteradas e o material se tornará hidrofóbico (com afinidade por orgânicos) (DARYN e THOMAS, 2002).

A introdução de surfactantes catiônicos na estrutura das argilas possibilita o uso na remoção de poluentes tanto de origem orgânicas como inorgânicas. A intercalação de surfactantes entre camadas das argilas confere inchamento em compostos orgânicos, aumentando o espaço basal entre camadas (XI et al., 2004; LE PLUART et al., 2004).

Segundo PLACHÁ et al., (2008), o comportamento de adsorção das organofílicas está relacionada ao tamanho e arranjo molecular da troca de cátions orgânicos na argila, ou seja, a adsorção de cátions orgânicos em camadas da argila organofílica é influenciada pela densidade de carga do argilomineral. Altas cargas nas argilas exibem uma alta afinidade por cátions orgânicos que são adequados para preparação de argilas organofílicas com elevado teor de carbono orgânico.

Segundo FROEHNER et al., (2008) organofílicas mostram propriedades hidrofóbicas diferentes, dependendo da estrutura dos cátions orgânicos e da captação desses nas suas galerias. Esta é uma característica importante, porque o tratamento do mineral pode ser ajustado de acordo com a necessidade de uso.

As aplicações das argilas com características organofílicas vêm aumentando em diversas áreas tecnológicas. Esse material tem grande utilidade em diversos campos do conhecimento como: componentes tixotrópicos de fluídos de perfuração de poços de petróleo á base de óleo, nas indústrias de fundição de metais, obtenção de nanocompósitos polímero/argila, aditivos reológicos de lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e devido á afinidade que possuem por compostos orgânicos, estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos industriais e contaminantes sólidos(JOSÉ et al., 2002; VIANNA et al., 2002).

Segundo AKÇAY e COLL (2004) organofílicas são muito utilizadas como adsorventes para remoção de p-nitrofenol e p-clorofenol. Estes compostos fenólicos são largamente usados na indústria farmacêutica, petroquímica e outros processos de manufatura química. Devido a efeitos

nocivos, efluentes contaminados com compostos fenólicos devem ser tratados antes de serem descartados. Processos secundários de tratamento biológico são comumente empregados para efluentes domésticos e industriais, mas não podem tratar de maneira eficiente efluentes contendo alta concentração de compostos fenólicos, o que aumenta a importância do uso de organofílicas.

Conforme SOUZA SANTOS (1992) como a argila organofílica é facilmente solvatada e expansível em diversos solventes orgânicos, essa surge como um ótimo sorvente seletivo também em sistemas orgânicos como: metanol, benzeno, tolueno, ortoxileno, hexana, ciclohexana, fenol e outros. Devido a essas propriedades as argilas organofílicas estão sendo largamente estudadas na retenção de resíduos industriais perigosos e adsorção de contaminantes orgânicos (KOH, 2001). Essas também são utilizadas no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, no revestimento de tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros e em sítios contaminados com petróleo e seus derivados, tendo-se, diversos estudos sobre o uso de argilas organofílicas na remediação desses sítios. ALTHER (2002) cita em seus artigos que em sistemas comerciais de remoção de óleo o uso de argilas organofílicas pode levar a reduções de 50% nos custos.

A Figura 2.6 apresenta um esquema do procedimento de obtenção de uma argila organofílica, partindo-se de uma argila vermiculita, a qual pode ser submetida ou não à troca catiônica primeiramente pelo sódio e logo após pelo tensoativo catiônico.

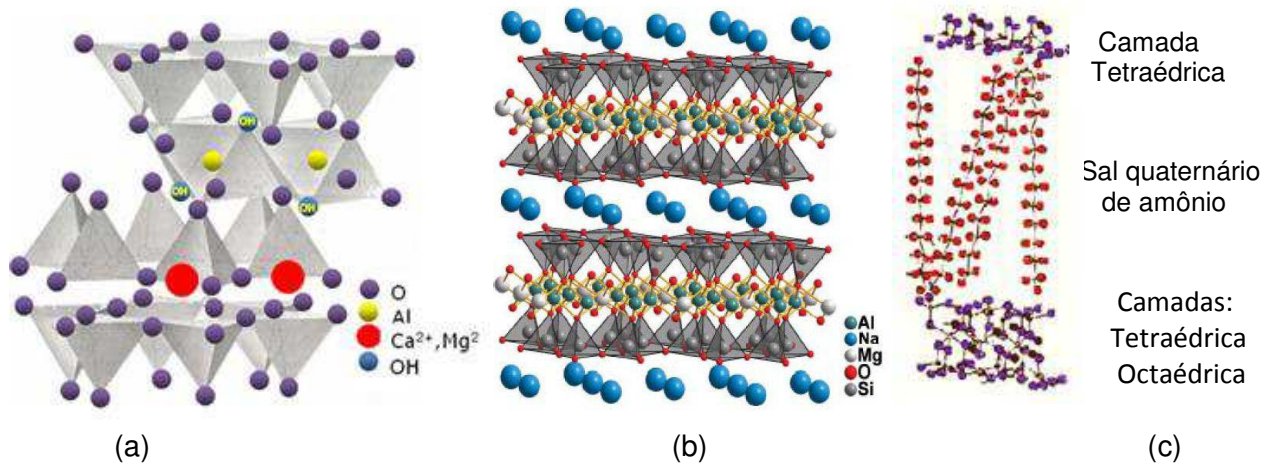


Figura 2.6 - Ilustração da síntese da argila organofílica a partir da vermiculita (a) estrutura da vermiculita policatiônica (b) estrutura da vermiculita pré-ativada (c) estrutura da organovermiculita com os tensoativos catiônicos. **Fonte:** BRAGA, 2008.

Dependendo da densidade do cátion presente nas camadas do mineral e do tamanho da cadeia do íon orgânico, diferentes arranjos podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica. Os íons de alquilamônio podem ter orientação paralela à superfície das camadas de argila como monocamada ou bicamada, ou dependendo da densidade de empacotamento os íons podem ficar em posições pseudo-tricamada ou ainda, ficar inclinados como estrutura parafínica, podendo ser monocamada ou bicamada (PAIVA et al., 2008) conforme ilustrado na Figura 2.7

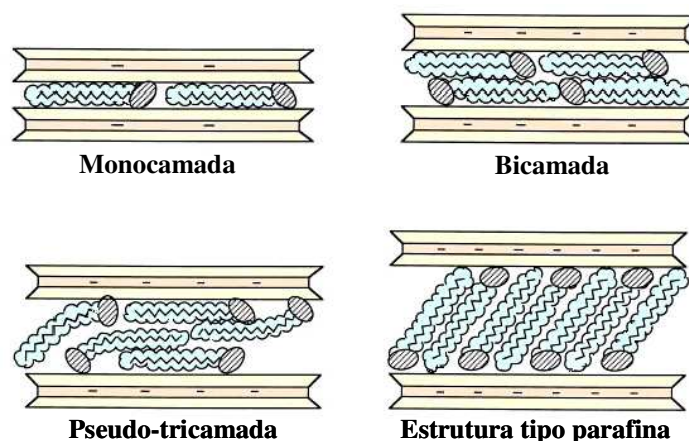


Figura 2.7 — Representação esquemática dos possíveis arranjos para as camadas orgânicas do sal entre as lamelas de argila: a) monocamada; b) bicamada; c) pseudo-tricamada; d) estrutura tipo parafina. **Fonte:** PAIVA, 2008.

Monocamada: camada paralela à superfície das camadas da argila, espaçamento basal com aproximadamente 1,37 nm;

Bicamada: camada dupla paralela à superfície das camadas da argila, ~1,77 nm;

Pseudo-tricamada: espaçamento determinado pela espessura de três cadeias, ~2,17 nm, terminações de cadeia se sobrepõem a outras cadeias.

Estrutura tipo parafina: espaçamento >2,22 nm, cátions inclinados entre as camadas da argila (LAGALY, 1982; YARIV; CROSS, 2002; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Em alguns casos o arranjo do tipo parafina (ou complexo parafínico) é mais provável que o pseudo-tricamada (ou pseudotrimolecular). Isso ocorre porque agregações tipo parafina permitem melhor encaixe dos grupos amônios nos átomos de oxigênios da superfície que no caso de cadeias de empacotamentos fechados nas camadas pseudo-trimolecular. As moléculas do cátion quaternário de amônio na estrutura de pseudo-trimolecular ficam inclinadas em relação aos planos de oxigênio das camadas 2:1 (PAIVA et al., 2008). As orientações dos íons de alquilamônio em argilas organofílicas foram inicialmente deduzidas por medidas de difração de raios X e infravermelho (PAIVA, 2008). Para silicatos com alta carga lamelar, como vermiculita, os íons alquilamônios assumem em muitos casos um arranjo inclinado dentro do espaço interlamelar (ALMEIDA, 2008).

Estudos experimentais realizados por MELESHYN e BUNNENBERG (2006) mostraram que montmorilonitas modificadas com os tensoativos quaternários cetilpiridínio e cetiltrimetilamônio apresentaram dois mecanismos: que ocorreriam como resultado da intercalação desses tensoativos nas intercamadas dessa argila, esses mecanismos foram: (1) troca de cátions inorgânicos intercalados (2) absorção, na forma de um par. cátion inorgânico-anion orgânico (por exemplo, I⁻, Br⁻ ou Cl⁻). Como resultado do segundo

mecanismo, o montante total do cátions orgânicos intercalados pode até exceder a capacidade de troca catiônica (CTC) do argilomineral natural.

Organofílicas foram preparadas nos últimos anos especialmente usando esmectitas (bentonita, caulinita e haloisita) modificadas com o hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) (LEE et al., 2004; KARAPANAGIOTI et al., 2005, ZHU et al., 2008) para sorção de naftaleno. No entanto, é sabido que vermiculitas têm uma grande superfície interna, superior capacidade de troca de cátions e maior carga negativa nas camadas, em comparação com outros filossilicatos 2:1 (YARIV et al., 2002).

2.8 Organovermiculitas

A Vermiculita é capaz de intercalar muitos compostos orgânicos. A densidade de carga de superfície (carga por fórmula unitária 0,55-0,99) é maior que na esmectita. (carga por fórmula unitária 0,25-0,55). As altas densidades de carga da vermiculita, predominantemente de origem tetraédrica, é também responsável por um arranjo do pacote que é o resultado da intercalação de umas determinadas espécies orgânicas que podem diferir daquele que ocorre na esmectita. As diferenças de $d(001)$ difrações da vermiculita e smectita são atribuídas a esse pacote de diferenças (YARIV e CROSS 2002).

A vermiculita, por ser um argilomineral lamelar com empilhamento de camadas, permite duas possibilidades de reações de modificação, as que envolvem o ancoramento na superfície ou as que abrangem a região interlamelar (AVELINO, 2009; IGLESIAS e STEIFINK, 1974) estudaram complexos pirridina-vermiculita por DRX em 3D. Eles concluíram que moléculas orgânicas são estatisticamente distribuídas acima de um grande número de posições e que algumas podem estar na posição vertical e algumas paralelas ao plano paralelo (001). Eles indicaram, na base de 4 complexos estudados, que a distribuição estatística de moléculas orgânicas é inerente a natureza desses complexos. Eles também sugerem que complexos

cristalograficamente ordenados provavelmente não poderiam ser preparados pela técnica usual de troca de cátions (PÉREZ-RODRIGUEZ, 1985).

Antes da interação da vermiculita com compostos orgânicos, o mineral é algumas vezes saturado com Na^+ , substituindo a carga heterogênea da vermiculita original por uma carga homogênea gerando interações por troca iônica do Na^+ com o radical orgânico dos tensoativos quaternários. Ao adicionar esses tensoativos às dispersões aquosas da vermiculita, estes cátions orgânicos substituem os cátions de sódio que são facilmente trocáveis. Desta forma, os cátions de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se fixam entre as camadas 2:1 do argilomineral, fazendo com que a nova estrutura formada se torne hidrofóbica (AVELINO, 2009). A Figura 2.8 apresenta as micrografias da estrutura original da vermiculita sódica e organofilizada com o tensoativo catiônicoDTMA.

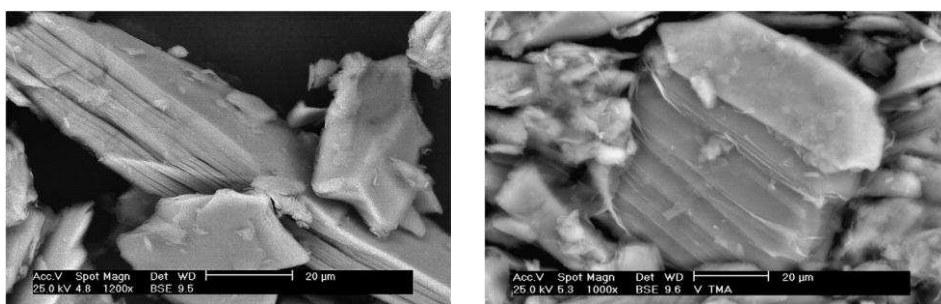


Figura 2.8 - MEV (1200×) da estrutura original da Na-vermiculita e organofilizada com o DTMA/VER.

FONTE: MARTYNKOVÁ et al. 2007.

Alguns estudos vêm sendo feitos, no sentido de obter-se a organovermiculita, utilizando-se os tensoativos catiônicos, para várias finalidades, dentre elas como adsorvente de materiais poluentes, dentre eles pode se destacar os trabalhos de:

DARYN e THOMAS (2002) utilizaram uma única vermiculita (Eucatex) com três séries de surfactantes, Brometos de N-alkyltrimethylammonium, brometo de N,N'-dialkyldimethylammonium e o alceno α,ω -bis (N-alkyldimethylammonium) (surfactante catiônico), para obter uma

organovermiculita. Os resultados mostraram que compostos bem definidos estequiometricamente foram obtidos, o surfactante foi intercalado entre as camadas do argilomineral e a quantidade de surfactante intercalado entre as camadas depende da carga de neutralização da argila e do “pacote” hidrofóbico, ou seja, alterando a carga e a estrutura do surfactante é possível controlar o grau de adsorção de solventes orgânicos através da neutralização de carga que ocorre nestes complexos. Para a adsorção do tolueno, a máxima expansão do espaço interlamelar alcançada é limitado pela mais longa cadeia do surfactante. A vermiculita organofilizada obtida de uma vermiculita com uma alta densidade de carga, possui alta hidrofobicidade no seu interior o que contribuiu para a adsorção do tolueno.

HARO et al., (2003) estudaram o efeito da moagem e o tratamento com vários tensoativos inorgânicos, esses demonstraram que tanto a moagem como a troca dos cátions naturais da vermiculita por cátions monovalentes Na^+ , Li^+ , e NH_4^+ leva a fortes aumentos na área superficial específica dessa argila e conseqüentemente á um aumento no poder de organofilização da mesma.

XU et al., (2005) estudaram a organofilização da vermiculita empregando brometo de cetiltrimetilamônio para preparar nanocompósitos de carbonato de polipropileno (PPC), a morfologia, o mecanismo de formação e a estabilidade térmica também foram estudados. O estudo mostrou que os agentes de modificação utilizados para a preparação dos nanocompósitos durante o processamento a 170°C não sofrem degradação. Por outro lado, XIE et al., (2001) estudaram a estabilidade térmica dos íons alquilamônio na organofilização de montmorilonitas, mostrando que íons alquilamônio podem degradar aproximadamente 180°C .

OSMAN (2006) estudou a organofilização da vermiculita para a posterior síntese de nanocompósitos, nesse estudo foi feito o monitoramento da CTC e a análise da capacidade de cobertura da superfície orgânica desse mineral tratado com tensoativos catiônicos com diferentes tamanhos de cadeia e número de cadeias. Os resultados deste trabalho mostraram que as cadeias alquil dos tensoativos estudados formam preferencialmente uma camada dupla dentro do espaço interlamelar, no mesmo trabalho é mostrado também que

tratamentos prévios da vermiculita com soluções de NaCl por 48h, mostraram que cátions interlamelares Mg^{+} , foram quase completamente trocados pelo Na^{+} , o que fez melhorar a organofilização da vermiculita. Outros autores também adotaram tratamentos com soluções de NaCl (SMALLEY et al., 1996; MARTYNKOVA et al., 2007; XU et al., 2005) para a pré-ativação, antes do processo de organofilização de vermiculitas.

MARTYNKOVÁ et al., (2007) estudaram a intercalação de três tensoativos catiônicos (QUATs), brometo de dioctadecyldimethylamonio (DODA/ VER), brometo de dodecyltrimethylammonio (DTMA/VER), e cloreto de *n*-butillammonio (BA/VER) com o argilomineral vermiculita. A conclusão desses estudos foi que, o tamanho e a concentração das moléculas de QUATs, são de fundamental importância na ordenação de moléculas no espaçamento das intercamadas das argilas, baixas concentrações dos tensoativos intercalados resultam num arranjo de monocamadas na vermiculita, com baixo valor de *d*, enquanto que altas concentrações de tensoativos formam bicamadas, com o valor de *d* mais alto e o tensoativo catiônico DODA supersaturado, deve ser utilizado por suas melhores propriedades organofílicas.

PLACHÁ et al., (2008) estudaram três tipos de organovermiculitas, com concentrações diferentes (50%, 100% e 170%) de cátions orgânicos de brometo de Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA), $(CH_3)_3N(C_{16}-H_{33})+Br^{-}$, intercalados. Essas foram preparadas para ser usadas como material adsorvente de combinações orgânicas não-iônicas (naftaleno). Os materiais preparados foram caracterizados por DRX. Os resultados mostraram que houve a intercalação do brometo nas intercamadas da vermiculita, devido ao aumento do espaçamento basal e que aumentando-se a concentração desse brometo, houve um aumento no valor dessa concentração.

FROEHNER et al., (2008) estudaram a remoção de poluentes orgânicos (fenol) da água contaminada, através da modificação dos argilominerais bentonita e vermiculita por inserção hexadeciltrimetilamônio nas intercamadas desses. Esses argilominerais foram comparados pela máxima capacidade de adsorção do fenol e os resultados mostraram que a vermiculita apresentou uma taxa de remoção de 35% e a bentonita de 30%, e concluiu-se que a vermiculita

hidrofóbica modificada foi mais eficiente que a bentonita para a remoção do fenol e também que esse argilomineral modificado apresenta grande potencial para remover outros contaminantes hidrofóbicos da água.

FROEHNER et al., (2010) estudaram a capacidade de adsorção da organovermiculita, preparada com a vermiculita e o sal, 10 mmol L⁻¹ de cloreto de hexadecyltrimethylammonium, (HDTMA), para remover dibenzothiphene (DBTP), uma combinação orgânica com enxofre, geralmente encontrada dentro de combustíveis fósseis e carvão. Os resultados mostraram que o DBTP era adsorvido em quantidades consideráveis por HDTMA-VT (vermiculita incorporada com o sal). As curvas de isotermas de adsorção foram tratadas pela equação de Freundlich, cuja constante K_f (constante, que indica a adsorção do poluente) comprova que a vermiculita "natural" possui um valor muito menor dessa constante, se comparado a constante da organovermiculita.

AVELINO (2009) estudou a organofuncionalização da vermiculita, utilizando como agente modificador tensoativos orgânicos, brometo de tetradeciltrimetilamônio e brometo de hexadeciltrimetilamônio, através de reações de intercalação e/ou troca iônica, visando aplicação final na adsorção do herbicida 2,4D. Os resultados mostraram que houve uma excelente interação dos surfactantes catiônicos e a vermiculita sódica (VNa⁺). As isotermas de adsorção obtidas para o herbicida 2,4D em solução aquosa, indicam que os novos sólidos podem ser aplicados como um bom adsorvente para espécies poluentes.

ALVES (2009) submeteu á vermiculita a um pré-tratamento ácido nítrico e a vermiculita natural reagiram covalentemente com os organosilanos: aminopropil, propiletilenodiamino propildietilenotriamino e glicidoxipropiltrimetoxissilano. Todos os sólidos modificados apresentaram altos teores de grupos orgânicos incorporados. A série de vermiculitas modificadas com o grupo aminopropil foi utilizada para a adsorção de cátions divalentes de cobre e níquel em solução aquosa, mostrando maior afinidade para os íons de Ni^{2+(aq)} do que para Cu²⁺. Os sólidos porosos argilosos derivados de tratamento ácido da vermiculita são substratos potenciais para imobilização de

silanos apresentando importantes aplicações como adsorventes para espécies poluentes como metais pesados.

FROEHNER (2010) estudaram a capacidade de adsorção da vermiculita, para a remoção do dibenzotiofeno (DBTP) composto orgânico com enxofre, comumente encontrado em combustíveis fósseis e carvão de soluções aquosas. Este composto pode também ser encontrado no ambiente, por derrames acidentais de petróleo e derivados. Devido à sua estrutura e propriedades físico-químicas, é considerado um composto persistente. A Vermiculita foi hidrofobicamente modificada com o tensoativo catiônico hexadeciltrimetil (HDTMA-VT). Os resultados mostraram por isotermas de adsorção que o DBTP foi adsorvido em quantidades consideráveis pela HDTMA-VT. .

PLACHÁ et al., (2010) prepararam organovermiculitas com o objetivo de se obter um material adsorativo com alta eficiência para compostos orgânicos não polares. Essas organovermiculitas foram preparadas pela incorporação do argilomineral vermiculita com dois diferentes tensoativos quaternários de amônia. o cloreto de monohidrato hexadecilpiridínio (HDP) e o hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). Suas habilidades adsorativas foram testadas na adsorção de naftaleno de duas maneiras: (1) adsorção de vapor de Naftaleno e (2) adsorção de naftaleno de soluções aquosas., os resultados demonstraram duas tendências diferentes.: a organovermiculita obtida pela incorporação do HDP mostrou ser menos eficiente na adsorção do vapor do naftaleno Isto pode ser devido a diferente ordenação de cátions orgânicos no espaço interlamelar porque os cátions HDP formam estruturas desordenadas, com menor espaço para a penetração da molécula de naftaleno. Mas, a organovermiculita obtida pela incorporação do HDP é o mais rápido e eficiente material adsorativo para compostos de baixas concentrações que ocorrem como de costume em águas residuais. A remoção de hidrocarbonetos aromáticos foi maior para essa organovermiculita.

YU et al.,(2010) estudaram o desenvolvimento da organovermiculita para ser utilizada como adsorvente na remoção do vermelho Congo (CR),(um corante aniônico) de águas residuais. A organovermiculita foi preparada com

variações da concentração do sal utilizado brometo de hexadecyl trimetilamônio (HDTMAB) baseadas na capacidade de troca catiônica da vermiculita. Os resultados dos experimentos de adsorção mostraram que, com a modificação orgânica da vermiculita a capacidade de adsorção desse argilomineral aumentou gradativamente com o aumento das concentrações do sal em 50, 100 e 200% da CTC . Estudos com isothermas de adsorção em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K), mostraram que a adsorção do corante aumentou com o aumento da temperatura. Todos os resultados encontrados indicaram que o organovermiculita pode ser um adsorvente eficaz para a remoção de corantes aniônicos de águas residuais.

WANG et al., (2011) pesquisaram a intercalação de íons alkylammonium na vermiculita obtida da área de Xinjiang (China) utilizando dois métodos: á quente; típico método de solução e uma organovermiculita obtida com um novo método de moagem com moinhos de bolas planetários. Estes concluíram que o tratamento mecânico foi mais eficiente atingindo uma distância intercalada de 4,283nm. Assim como aumenta a energia superficial das partículas.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

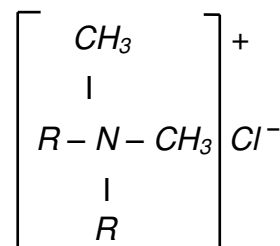
3.1 MATERIAIS

3.1.1 Argilomineral vermiculita - argilomineral natural, policatiônico, proveniente da Mina Nova, localizada no município Santa Luzia, gentilmente cedido pela UBM – União Brasileira de Mineração S/A. O jazimento apresenta um teor de vermiculita natural da ordem de 25%, sendo a reserva total pesquisada de 661.000 t e a medida de 366.000 t. FRANÇA e LUZ (2002).

3.1.2 Tensoativos

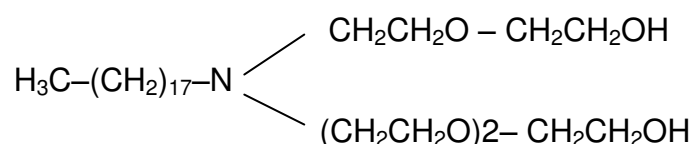
3.1.3.1 Iônico

✓ Praepagem WB[®] (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% de matéria ativa. Fabricado pela empresa Clariant e gentilmente cedido pela empresa Oxiten, localizada em São Paulo, SP.



3.1.3.2 Não-iônico

✓ Amina Etoxilada TA50[®], com 100% de matéria ativa, fornecida pela empresa fabricante Oxiten, localizada em São Paulo, SP.



3.1.3 Sal de ativação: Carbonato de sódio (Na₂CO₃) anidro PA da marca VETEC. Aditivo foi utilizado para pré- ativar o argilomineral vermiculita.

3.2 MÉTODOS

As principais etapas estabelecidas para o desenvolvimento do trabalho experimental estão apresentadas no fluxograma abaixo, Figura 3.1.

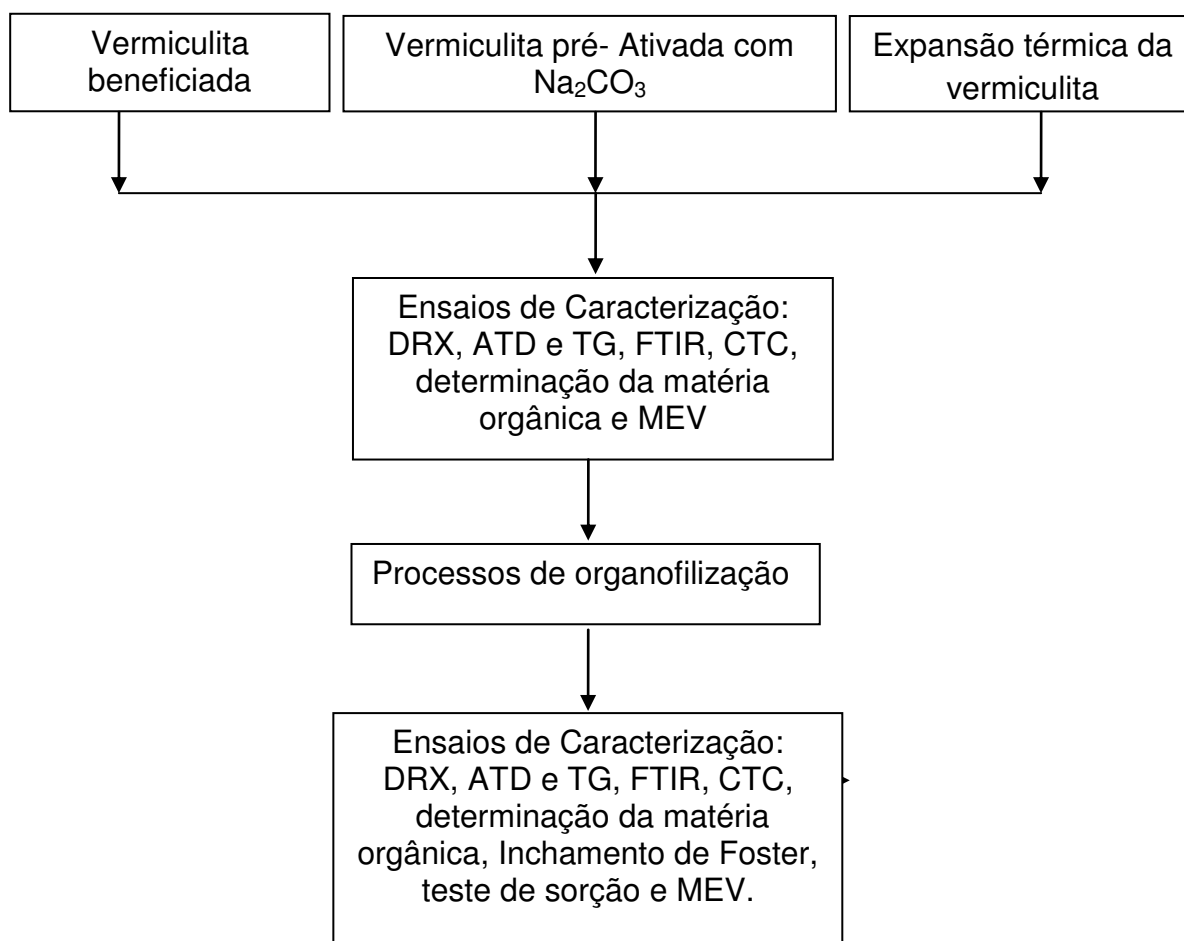


Figura 3.1- Fluxograma descrevendo as principais etapas do trabalho experimental.

3.2.1 Processo de Beneficiamento

A vermiculita foi inicialmente submetida ao processo de beneficiamento: moagem, em moinho de bolas tipo periquito e logo após o material foi passado em peneira ABNT n° 200.

3.2.2 Processo de pré-ativação

A pré-ativação do argilomineral vermiculita foi feita com a adição do carbonato de sódio (Na₂CO₃), nas proporções de 75, 100, 125 e 150 meq/100g do

argilomineral seco. O processo de cura ocorreu durante um período de 5, 10, 20, 30 e 60 dias em recipientes plásticos fechados.

3.2.3 Tratamento térmico

Para os ensaios de esfoliação, foram utilizados cadinhos de aço inoxidável, nas dimensões de $15 \times 10 \times 2,5$ cm, providos de haste de 50 cm de comprimento, a qual permitirá um adequado manuseio do cadinho dentro da mufla. A expansão foi realizada a uma temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se um forno-mufla elétrico da marca Quimis, modelo Q-318D24 de 4000 W, com termopar de NiCrNi e marcador digital de temperatura, conforme apresentado na Figura 3.2..

O procedimento adotado para os ensaios de esfoliação consistiu em pesar 50 g de amostra, fracionadas em 5 alíquotas de 10 g, cada alíquota de 10 g foi transferida para o cadinho, com o auxílio de um funil e de um tubo metálico de 60 cm de comprimento. Em seguida, o cadinho foi colocado no interior da mufla e agitado a cada minuto, num total de 5 minutos, com a finalidade de garantir que todas as placas sejam igualmente aquecidas e submetidas a um regime de turbulência.

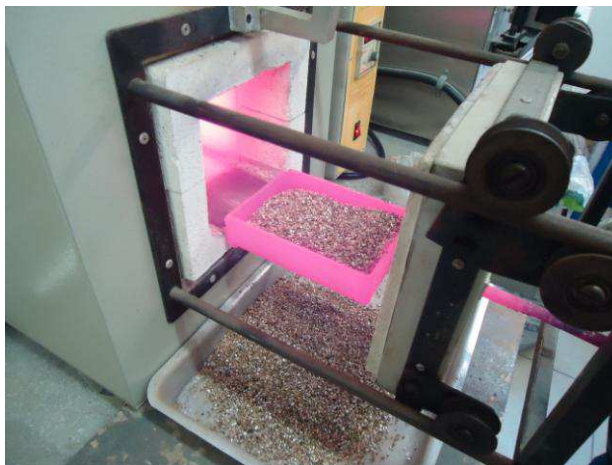


Figura 3.2 – Forno utilizado no tratamento térmico da vermiculita.

3.2.4 Organofilização

Para a preparação da vermiculita organofílica, foi preparada uma dispersão contendo 24,3 g do argilomineral vermiculita em 500 mL de água deionizada, logo após foi adicionado o sal quaternário de amônio Praepagen (em concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% do argilomineral seco). Para a obtenção da argila organofílica utilizando o tensoativo TA50®, preparou-se uma dispersão contendo 24,3 g do argilomineral vermiculita em 500 mL de água deionizada, logo após foi adicionado o tensoativo não iônico TA 50 nas concentrações de 20, 30, 35 e 60% (da massa do tensoativo em relação á massa da argila) e o pH foi ajustado para 7,0.

As suspensões foram submetidas á agitação mecânica constante durante 20 minutos, a uma velocidade de 1675 rpm, conforme apresentado no Figura 3.3a. Em seguida o material foi filtrado em funil de Büchner acoplado a bomba de vácuo, Figura 3.3 b. Logo após essa etapa foi lavado com água destilada, seco em estufa, temperatura média de 60°C por 48h e desagregado em almofariz manual até que se obter um material pulverulento. Posteriormente, o material foi passado em peneira ABNT nº 200.



(a)



(b)

Figura 3.3 – Etapas do processo de organofilização, agitação mecânica (a); e filtragem(b).

3.2.5 Caracterização das vermiculitas e das organovermiculitas

A caracterização das amostras estudadas nesta pesquisa foi efetuada através dos seguintes ensaios: capacidade de troca de cátions (CTC); matéria orgânica; distribuição de tamanhos de partículas; análise química; análise térmica gravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA); espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e difração de raios-X (DRX), Teste de Inchamento de Foster e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Todas as caracterizações foram realizadas em laboratórios da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, com exceção da CTC e determinação da matéria orgânica, que foram efetuados no Laboratório de Análises de Água e Solo da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A (EMPARN), situada em Natal – RN.

3.2.5.1 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca de cátions foi determinada em amostras de vermiculita concentrada fina cominuídas a 0,074mm e a 2mm. As análises foram realizadas com base no método de análise de solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), método do Acetato de Amônia, no qual os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis foram depois de saturados com o Acetato de Amônia, foram determinados por Absorção Atômica, com o espectrofotômetro SpectrAA 220 enquanto que o Al^{3+} , K^{+} e Na^{+} trocáveis foram determinados através de fotometria de chama com o espectrofotômetro de chama MICRONAL - B 462.

3.2.5.2 Matéria Orgânica presente

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análises de Água e Solo da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A (EMPARN), situada em Natal – RN. As análises foram realizadas com base no método de colorimetria, método utilizado pela EMBRAPA, para essa determinação, utilizou-se o Colorímetro MICRONAL - B 542

3.2.5.3 Análise granulométrica por difração a laser (AG)

Para realização deste ensaio, a vermiculita foi passada em peneira ABNT nº 200 *mesh* (0,074 mm), e dispersas em 250 mL de água destilada em agitador Hamilton Beach modelo 936 na velocidade de 17.000 rpm, por 20 minutos; em seguida, 15 mL são separados e colocados em dispersor ultrassônico, por 10 minutos; depois, esta dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal, que é de 150 unidades de difração/área de incidência. Foi utilizado nesse ensaio o defloculante Hexa metafosfato de sódio para a dispersão da argila.

3.2.5.4 Análise Química

As amostras de argilas secas à 110°C foram passadas em peneira ABNT Nº 200 *mesh* (0,074mm) e submetidas a análise química por fluorescência de raios X no equipamento EDX 720 da Shimadzu. As determinações de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O foram analisadas.

3.2.5.5 Analises Térmica (DTA) e (TGA)

As amostras foram submetidas à análise térmica diferencial e termogravimétrica, realizadas em um sistema de análises térmicas da SHIMADZU DTG 60H, com taxa de aquecimento de 12,5°C/min, com atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 1000°C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado.

3.2.5.6 Difração de raios X (DRX)

A amostras foram passadas em peneira ABNT nº200 (0,074mm) e prensadas manualmente em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu, com radiação Cu K α (40KV/30mA), tensão de 40KV, corrente de 30mA, tamanho de passo de 0,020° e tempo por passo de 1,000s.

3.2.5.7 Espectroscopia de infravermelho (IR)

As amostras foram caracterizadas no Espectrômetro FT-IR modelo Spectrum 400 MIR/NIR, com ótica selada e dessecada que confere imunidade aos espelhos com range estendido de Brometo de potássio (KBr) para a região espectral Mid-IR e Fluoreto de Cálcio (CaF_2) para a região espectral do Near-IR. Faixa de varredura de $14.700 - 350\text{cm}^{-1}$.

3.2.6 Teste do inchamento de Foster

A técnica foi empregada para realização do estudo da compatibilidade entre as argilas obtidas após modificação com os sais quaternários em diferentes meios orgânicos. Os líquidos orgânicos empregados para o estudo de inchamento serão: gasolina (Petrobrás), óleo diesel (Petrobrás), Óleo lubrificante para motores (Petrobrás), Os solventes utilizados no teste de inchamento foram adquiridos em um posto de combustível situado na cidade de Campina Grande-PB. O ensaio consistiu em adicionar 1g da amostra de argila organofílica em 50 mL do solvente (Figura , deixando o sistema em repouso por 24 horas sem agitação, efetuando-se a leitura do volume da coluna de argila. Após esse tempo, agita-se mecanicamente com bastão de vidro o conteúdo da proveta por 5 minutos, deixando-se por mais 24 horas em repouso, efetuando-se a segunda leitura (FOSTER, 1953).



Figura 3.4 - Teste do inchamento de Foster.

3.2.7 Teste de sorção

O teste de sorção foi baseado nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99, Os solventes testados foram: gasolina, querosene, e diesel. O teste foi realizado da seguinte maneira: inicialmente pesou-se 1,0g da amostra e colocou-se em “cestinha” metálica (construída a partir de tela de aço inox com malha ABNT 200 (abertura 0,075mm)) de peso conhecido, este conjunto permaneceu por 15 minutos em recipiente que continha o solvente, Figura 3.5. Após este período ergueu-se a “cestinha” por 15 segundos e pesou-se o conjunto. A diferença de peso inicial e final indica o que foi sorvido pela amostra.

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada usando a seguinte expressão:

$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100$$

Onde:

P1 é a massa do material após adsorção;

P2 é a massa do material adsorvente seco;

Ad é a Capacidade de adsorção em gramas de solvente por gramas de argila.



Figura 3.5 – Teste de sorção.

3.2.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises microestruturais foram realizadas em equipamento da SHIMADZU SSx 550. As amostras foram inicialmente metalizadas com ouro.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados que foram obtidos nos ensaios de caracterização dos argilominerais vermiculita, dos tensoativos de amônio e das organovermiculitas.

4.1. Caracterização das amostras

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados da composição química das amostras de vermiculita natural (VN), vermiculita pré-ativada (VPA), vermiculita expandida (VE) e da vermiculita expandida pré-ativada (VEPA).

Tabela 4.1 Composição química das amostras de vermiculita natural (VN), vermiculita pré-ativada (VPA), vermiculita expandida (VE), e da vermiculita expandida pré-ativada (VEPA).

Amostras	Determinações (%)								
	PR	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Outros
VN	6,01	40,31	14,16	7,48	23,48	1,10	0,00	4,45	3,00
VPA	5,77	38,46	13,66	7,46	23,00	1,33	2,05	4,16	4,10
VE	5,34	38,65	13,05	8,25	23,38	0,42	0,00	4,15	6,76
VEPA	5,77	34,62	11,34	12,54	23,30	0,67	1,86	4,52	5,37

Sal de pré-ativação: Na₂CO₃, 125 meq/100g.

Analisando os resultados da Tabela 4.1, verifica-se que a vermiculita é composta em grande parte por sílica (SiO₂), alumina(Al₂O₃) e magnésio(MgO). Os valores encontrados para a vermiculita natural foram bem próximos aos de uma vermiculita proveniente da China, utilizada em trabalho realizado por WANG et al., (2011) e aos valores encontrados por MARCOS et al., (2009). O silício está presente em maiores porcentagens do que o alumínio, o que é característico da estrutura de um filossilicato, enquanto os elementos magnésio e ferro podem ser os elementos de substituição isomórfica. Além disso, parte do silício pode ser de sílica presente

normalmente na vermiculita, bem como outros minerais acessórios que compõem esse argilomineral.

As vermiculitas, em geral, apresentam uma grande variação na composição química, mesmo dentro de uma jazida ou ocorrência. Essa variação deve-se, entre outros fatores, as diferenças na sua mineralização, alteração da mica biotita, e o seu grau de intemperização (ASSUNÇÃO, 1985 e HINDMAN, 1994).

A vermiculita natural apresentou ausência de Na_2O e após o tratamento com o carbonato de sódio pode-se observar a presença deste óxido para a vermiculita pré-ativada. Esse procedimento foi realizado com o propósito de melhorar o processo de organofilização, pois segundo SOUZA SANTOS, (1992) a capacidade de troca de um cátion pelo outro pode ser colocada na seguinte ordem: $\text{H}_3\text{O}^+ < \text{Al}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$.

As perdas ao rubro, determinadas a uma temperatura de 1000°C , foram de 6,01% para a vermiculita natural, 5,86% para a vermiculita pré-ativada. A perda ao rubro (PR) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos (SOUZA SANTOS, 1989).

4.1.2 Análise granulométrica (AG)

A Tabela 4.2 e Figura 4.1 apresentam os resultados da análise granulométrica do argilomineral vermiculita natural.

Tabela 4.2 Análise granulométrica da amostra do argilomineral vermiculita natural

Amostra	Diâmetro para 10% de massa acumulada (μm)	Diâmetro para 50% de massa acumulada (μm)	Diâmetro para 90% de massa acumulada (μm)	Diâmetro Médio (μm)
Vermiculita Natural	3,40	14,02	56,77	22,75

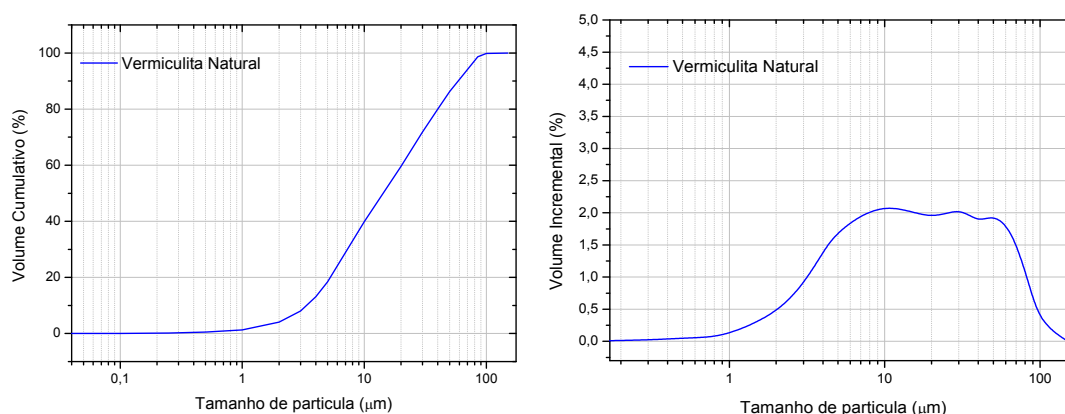


Figura 4.1 Análise granulométrica do argilomineral vermiculita natural

Através da análise granulométrica da vermiculita natural, observa-se que a distribuição do tamanho de partículas apresenta comportamento modal, com diâmetro médio das partículas de 22,75 μ m, apresentando cerca de 4,04% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m. ARGUELLES et al. (2009) realizaram estudo de caracterização de vermiculitas Mg e verificaram um comportamento multimodal com diâmetro médio variando de 10 á 55 μ m. Observa-se também que para a concentração de 90% a vermiculita apresenta diâmetro de 56,77 μ m, apresentando valor bem próximo ao valor médio encontrado no trabalho supracitado.

A Tabela 4.3 e Figura 4.2 apresentam os resultados da análise granulométrica do argilomineral vermiculita expandida

Tabela 4.3 Análise granulométrica da amostra do argilomineral vermiculita expandida

Amostra	Diâmetro para 10% de massa acumulada(μ m)	Diâmetro para 50% de massa acumulada(μ m)	Diâmetro para 90% de massa acumulada(μ m)	Diâmetro Médio (μ m)
Vermiculita Expandida	8,99	34,18	68,83	37,01

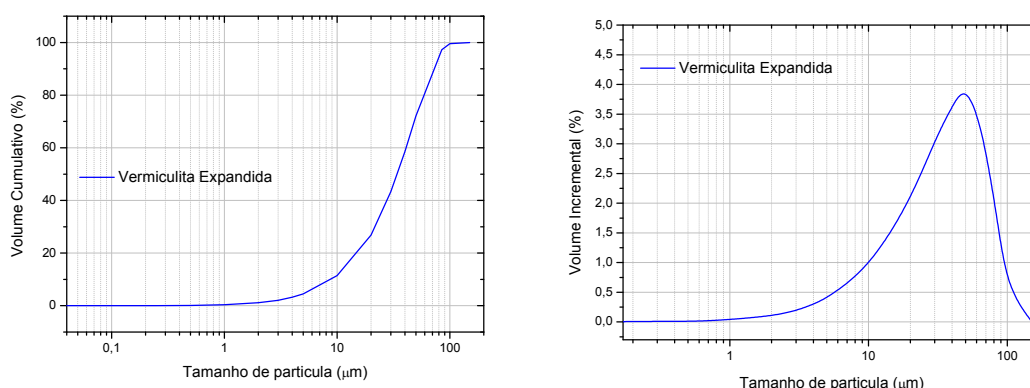


Figura 4.2 Análise granulométrica do argilomineral vermiculita expandida

Através da análise granulométrica da vermiculita expandida, observa-se que a distribuição do tamanho de partículas apresenta comportamento monomodal, com diâmetro médio das partículas de 37,01 μ m, apresentando cerca de 1,13% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m. Pode-se observar também que após o tratamento térmico, houve a piroexpansão e um aumento do diâmetro para todas as faixas.

4.1.3 Capacidade de Troca Catiônica e Quantidade de matéria orgânica presente.

Os resultados de capacidade de troca catiônica (CTC) e matéria orgânica presente obtidos para a vermiculita natural, vermiculita pré-ativada, vermiculita natural organofílica e vermiculita pré-ativada organofílica estão apresentados na Tabela 4.4. Pode ser observado que a capacidade de troca catiônica para a vermiculita natural (VN) foi de 115,0 meq/100g. Este valor encontra-se na faixa descrita por outros autores: GRIM, (1968); ROSENBERG, (1969); SOUZA SANTOS (1975); SOUZA SANTOS e NAVAJAS (1981); ASSUNÇÃO, (1985); SOUZA SANTOS, (1992); HINDMAN, (1994); MACHADO, (2000) e PLACHÁ et al., (2010), que é na ordem de 100-200 meq/100g.

Para a vermiculita natural pré-ativada o valor encontrado foi de 178,97 meq/100g, valor superior ao obtido por MARTYNKOVÁ et al., (2007) quando pré-ativou esse argilomineral e encontrou um valor na ordem de 144 meq/100g. WANG

et al. (2011) também realizaram trabalhos de pré-ativação da vermiculita e estes evidenciaram um aumento da capacidade de troca catiônica desse argilomineral quando pré-ativado com o sódio, atingindo-se aumento em torno de 26,5%.

Tabela 4.4 Capacidade de troca catiônica (CTC) e matéria orgânica presente obtidos para a amostra do concentrado de vermiculita natural (VN), vermiculita natural pré-ativada (VPA), vermiculita natural organofílica (VNO), vermiculita pré-ativada e organofílica (VPAO), vermiculita expandida (VE), vermiculita expandida organofílica (VEO)

Variáveis	VN	VPA	VNO (WB)	VPAO (WB)	VE	VEO (WB)	VEO (TA50)
CTC	115,0	178,97	63,49	70,85	55,89	63,22	29,50
Matéria Orgânica	1,86	1,66	299,47	246,87	1,19	290,0	145,0

CTC = meq/ 100g ; MO = g/kg

As argilominerais organofílicas foram analisadas com concentração do tensoativo de (40%) para o tensoativo preapagen e de (30%) para o tensoativo TA 50.

A organovermiculita obtida com o argilomineral natural apresentou um valor de CTC de 63,49 meq/100g e a organovermiculita obtida com o argilomineral pré-ativado apresentou um valor de CTC de 70,85 meq/100g. Essa diminuição nos valores em relação aos valores encontrados de CTC para a vermiculita natural e pré-ativada indica que, houve uma boa troca entre os cátions presentes na argilomineral e o os cátions orgânicos do tensoativo catiônico. As vermiculitas, natural e natural pré-ativada, apresentaram 1,86 e 1,66 g/kg de matéria orgânica, respectivamente, após o processo de organofilização apresentaram valores de 299,47 e 246,87 g/kg respectivamente. Considerando-se a baixa quantidade de matéria orgânica existente na vermiculita natural, evidencia-se a incorporação do tensoativo catiônico entre as lamelas desse argilomineral modificado.

A vermiculita quando submetida a aquecimento apresentou redução da CTC, segundo Marwa, Meharg e Rice (2009) as mudanças estruturais que ocorrem durante o aquecimento, como resultado da perda de hidroxilas e formação de novas fases minerais justificam a diferença na CTC. Ainda segundo o autor, a perda de

íons hidroxil diminui a carga negativa e a habilidade da vermiculita para adsorver cátions, tendo como resultado a redução na CTC.

4.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho da vermiculita natural e natural pré-ativada, mostrados nas Figuras 4.3 (a) e 4.3 (b), apresentaram bandas de absorção largas e intensas em 3.353 cm^{-1} e 3463 cm^{-1} respectivamente, atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H e da água adsorvida na região interlamelar, outras bandas em aproximadamente 1635 cm^{-1} e 1644 cm^{-1} , na sequência, referentes às deformações angulares da água, confirmando a presença de moléculas de água entre as lamelas e águas adsorvidas na superfície por ligações de Hidrogênio (SILVERTEIN, 2007). Uma banda observada em 1435 cm^{-1} na vermiculita natural pré-ativada, seria referente à vibração da ligação C=O, o que confirma a presença do carbonato. Outra banda de intensidade forte observada tanto para a vermiculita natural quanto na sódica foi em 945 cm^{-1} , sendo referente ao estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas (VIEN, L.D., et al., 1991). Outras absorções foram observadas em ambas as amostras em 812 cm^{-1} atribuídas às vibrações de deformação da ligação Al-OH, e em 734 cm^{-1} associado à deformação da ligação Al-O (ALMEIDA, 2008).

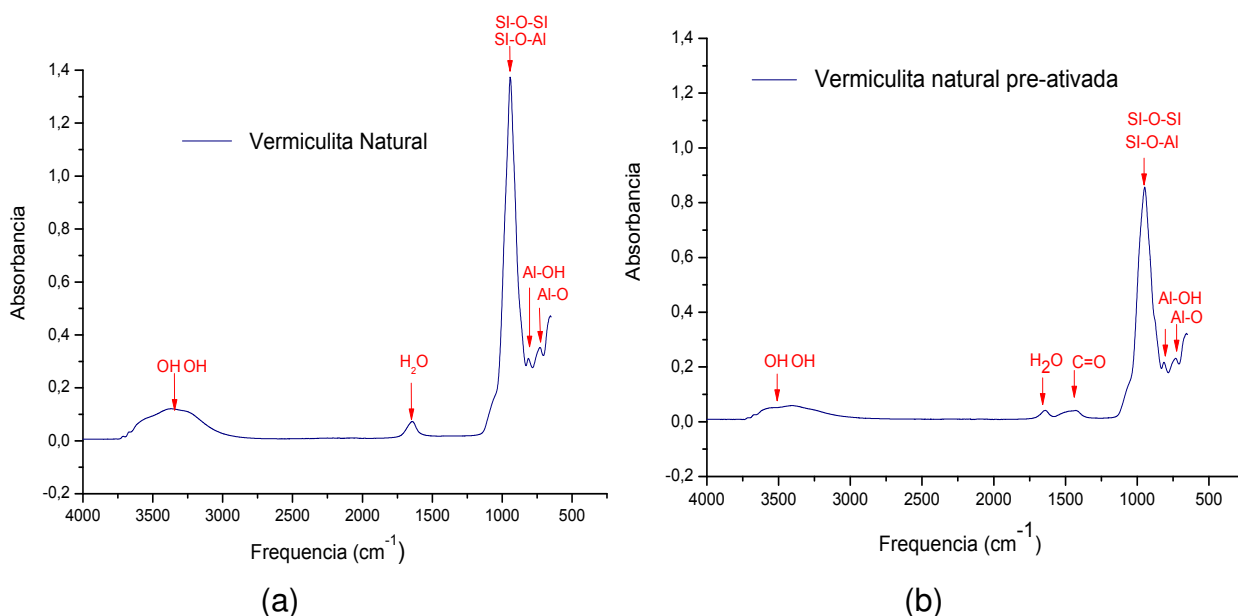


Figura 4.3 Espectros na região do infravermelho da vermiculita natural (a) e natural pré-ativada (b)

A Figura 4.4 (a) e (b) apresenta os espectros de infravermelho da vermiculita natural e pré-ativada com o Na_2CO_3 , organofilizadas com o tensoativo de amônia praepagem WB respectivamente.

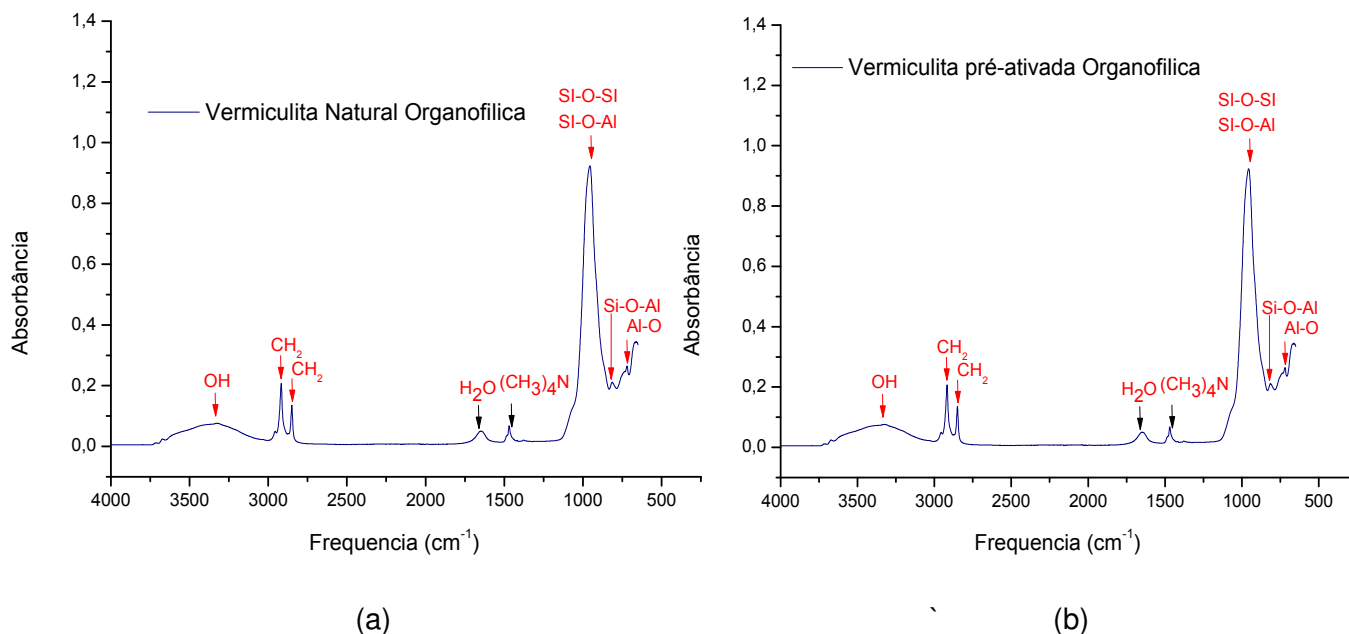


Figura 4.4 Espectros na região do infravermelho da vermiculita natural organofílica (a) e vermiculita natural pré-ativada organofílica (b)

Pode-se observar bandas de absorção na região de 3343 cm^{-1} e 3431 cm^{-1} respectivamente, estas são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila e em torno de $1649\text{--}1644\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, referentes à água adsorvida. Bandas observadas nas regiões $955\text{--}961\text{ cm}^{-1}$, são características das ligações Si-O-Si e em torno de $711\text{--}809\text{ cm}^{-1}$ são correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al.

As amostras de vermiculitas organofílicas apresentaram bandas de absorções em torno de $2916\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ (organovermiculita sem pré ativação) e $2922\text{--}2859\text{ cm}^{-1}$ (organovermiculita com pré ativação) atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico de grupos CH_2 . Sendo esses resultados condizentes aos reportados na literatura (ARAÚJO, 2004; ARAÚJO, 2006; ALMEIDA, 2008). Na região de 1461 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} observa-se bandas que são referentes às vibrações de flexão dos grupos CH_3 . A presença dessas bandas evidencia a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares das argilominerais (MADEJOVÄ et al., 2002) já que esses grupos funcionais fazem parte da estrutura

química do tensoativo. O aparecimento dessas novas bandas pode ser também interpretado pelo aumento da propriedade hidrofóbica, resultado da formação da organovermiculita, conforme citação de XU (2005).

A Figura 4.5 apresenta os espectros de infravermelho da vermiculita natural organofilizada com o tensoativo TA 50

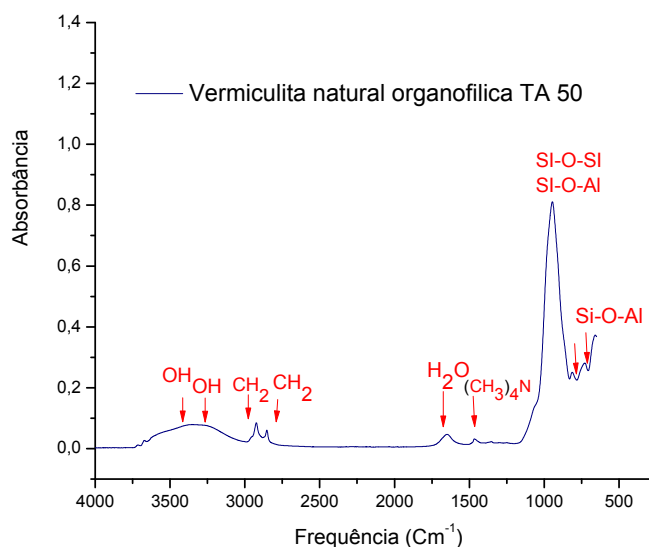


Figura 4.5 Espectros na região do infravermelho da vermiculita natural organofilizada com o TA 50.

Observa-se a presença de bandas na faixa de 3351 cm^{-1} , que indicam a presença de vibrações do grupo OH, observam-se também bandas entre 2852 e 2924 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica do grupo CH_2 ; a 1649 cm^{-1} , características de água adsorvida; banda na faixa de 1451 cm^{-1} referentes à deformação angular assimétrica e simétrica de grupos $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, estes grupos fazem parte da estrutura química do tensoativo, indicando a presença desse no argilomineral. Foram observadas bandas nas faixas de 939 cm^{-1} , 822 cm^{-1} e 715 cm^{-1} segundo RODRIGUES (2009), estas são correspondentes as camadas octaédricas das ligações Si-O- Al.

A Figura 4.6 (a) e (b) apresenta os espectros de infravermelho da vermiculita expandida e vermiculita expandida pré-ativada com o Na_2CO_3 respectivamente, organofilizadas com o tensoativo de amônia praepagem WB. Os espectros apresentaram bandas de absorção em 3.474 cm^{-1} e 3265 cm^{-1} respectivamente, atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H. Segundo SERRATOSA e RAUSEL-COLOM (1985) as bandas da vermiculita expandida quando comparadas

com as bandas da vermiculita natural, são de menor intensidade devido ao processo de piroexpansão.

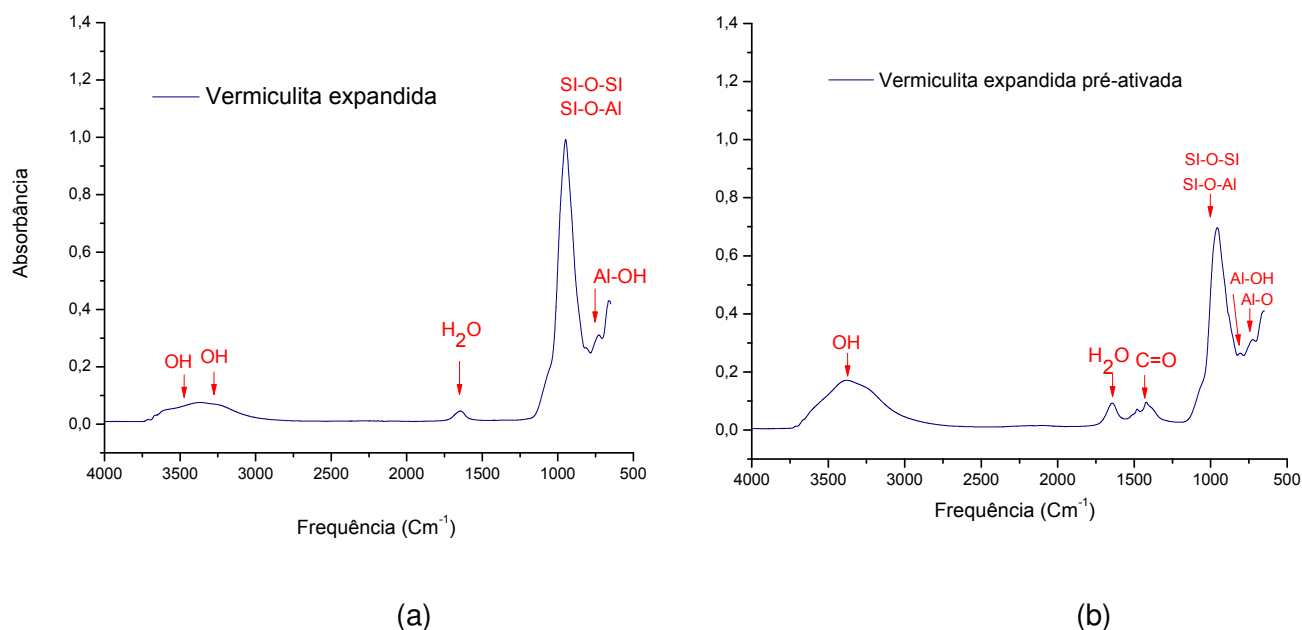


Figura 4.6 Espectros na região do infravermelho da vermiculita expandida (a) e vermiculita expandida pré-ativada (b)

Segundo SANTOS e NAVARAS (1976) ainda existem moléculas de água na estrutura esfoliada da amostra e os grupos OH não sofreram uma total desidroxilação quando o processo de expansão acontece de forma rápida e por um curto intervalo de tempo, o que segundo esses autores seria o processo mais adequado para alcançar um alto fator de esfoliação para essa argilomineral. Um estudo realizado por WALKER (1949) apud MARWA et al. (2009), mostrou que 30% da água libertada pela vermiculita no aquecimento deriva da desidroxilação e depende em condições iniciais de secagem (temperatura e tamanho de partícula).

Outras bandas em aproximadamente 1651 cm^{-1} e 1646 cm^{-1} , na sequência, seriam referentes às deformações angulares da água, confirmando a presença de moléculas de água entre as lamelas e águas adsorvidas na superfície por ligações de Hidrogênio. Uma banda observada em 1422 cm^{-1} na vermiculita expandida pré-ativada seria referente à vibração da ligação C=O, o que confirmaria a presença do carbonato de sódio. Outra banda de intensidade forte observada tanto para a vermiculita expandida quanto na pré-ativada expandida, foi em 953 cm^{-1} , sendo referente ao estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas

folhas tetraédricas e octaédricas (VIEN, L.D., et al., 1991). Outras absorções foram observadas em ambas as amostras em 793 cm^{-1} atribuídas às vibrações de deformação da ligação Al-OH, e em 724 cm^{-1} associado à deformação da ligação Al-O (ALMEIDA, 2008).

A Figura 4.7(a) e (b) apresenta os espectros de infravermelho da vermiculita expandida organofílica sem pré-ativação e a vermiculita expandida organofílica pré-ativada com o Na_2CO_3 , organofilizadas com o tensoativo de amônia praepagem WB.

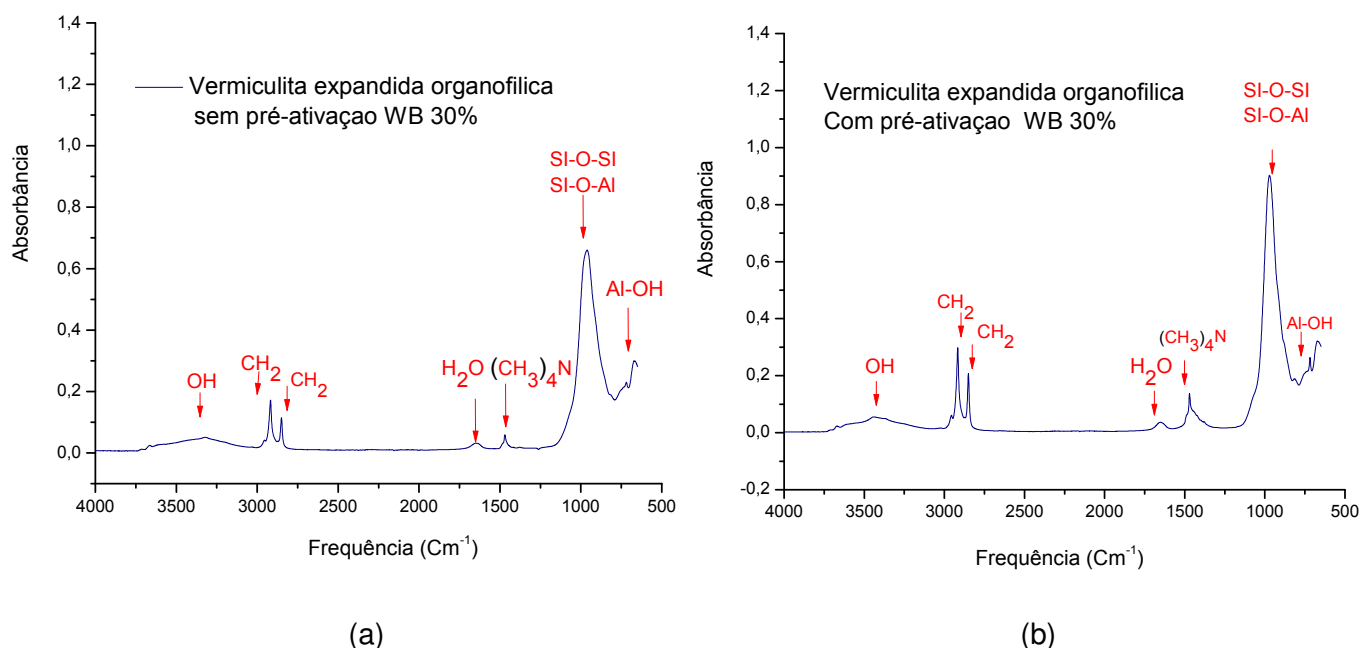


Figura 4.7 Espectros na região do infravermelho da vermiculita expandida organofílica (a) e vermiculita expandida organofílica pré-ativada (b)

Os espectros na região do infravermelho da vermiculita expandida organofílica sem pré-ativação e da vermiculita expandida organofílica pré-ativada, apresentaram bandas de absorção largas e intensas em 3354 cm^{-1} e 3434 cm^{-1} respectivamente atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H. Absorções entre 2846 e 2916 cm^{-1} , referentes às vibrações de deformação axial assimétrica do grupo CH₂; a 1649 cm^{-1} , características de água adsorvida; banda na faixa de 1451 cm^{-1} referentes à deformação angular assimétrica e simétrica de grupos (CH₃)₄N⁺, estes grupos fazem parte da estrutura química do tensoativo que indica a presença do tensoativo na argilomineral, cm^{-1} , característica das ligações Si-O-Si e bandas nas faixas de 939 cm^{-1} , 822 cm^{-1} e 715 cm^{-1} , observaram-se os picos característicos das folhas octaédricas.

4.1.5 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG)

As análises térmicas permitem avaliar a temperatura de decomposição dos constituintes do argilomineral, bem como do tensoativo integrante da argila organofílica

A Figura 4.8 apresenta os resultados de termogravimetria dos tensoativos de amônia Praepagem WB e TA50.

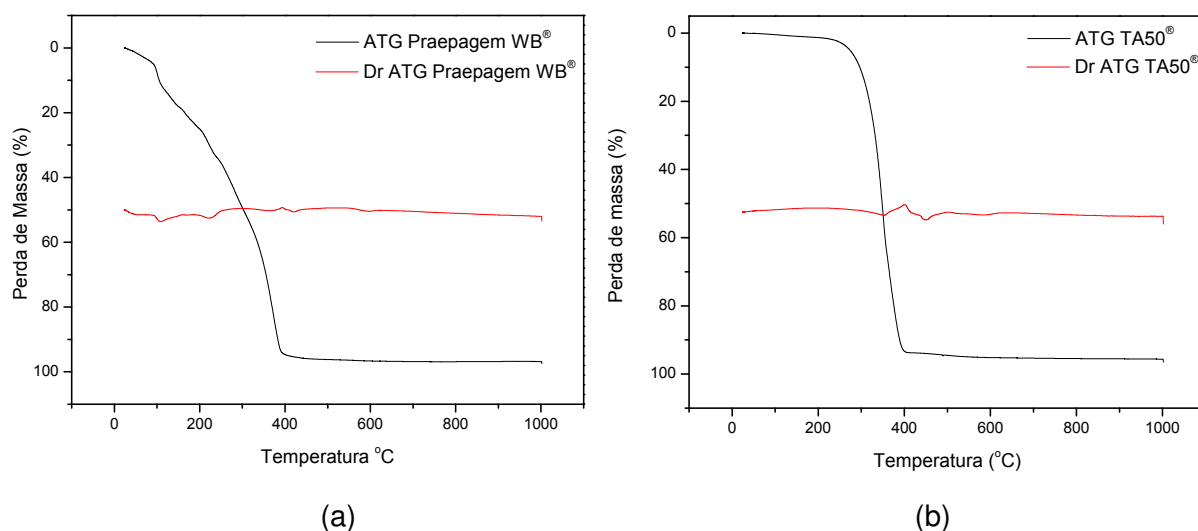


Figura 4.8 Resultado de termogravimetria do tensoativo catiônico Praepagem WB (a) e TA50 (b)

Os resultados de TG para o tensoativo iônico praepagem WB está apresentado na Figura 4.8 (a), observa-se que esse tensoativo apresenta uma perda de massa de 5%, até a temperatura de 100°C. Essa primeira perda de massa é devida á evaporação da água livre e outras substâncias presentes na composição do tensoativo. A perda de massa de 20% no intervalo de temperatura entre 100 e 210 °C é referente a outras substâncias que podem fazer parte da composição. Segundo LEITE (2008), a massa perdida acima de 210°C refere-se à perda de elementos presentes na estrutura química ativa dos tensoativos. Entre 130°C e 400°C ocorre a decomposição da estrutura orgânica, com perda total de 100%. Através da Figura 4.8(b) observa-se o comportamento da tensoativo não iônico, entre 30°C e 180°C ocorre uma pequena perda de massa, provavelmente álcool

etoxilado, entre 200°C e 400°C ocorre a decomposição da estrutura orgânica, com perda total de massa de 100%.

A Figura 4.9, apresenta as curvas de ATD e ATG das amostras de vermiculita natural e pré-ativada.

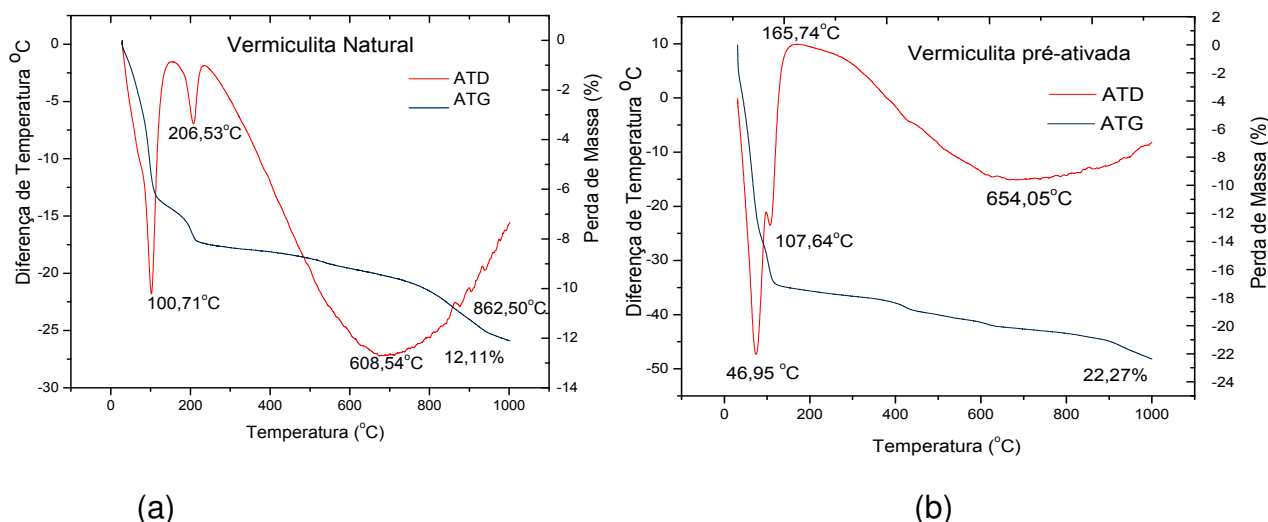


Figura 4.9 Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais do argilomineral vermiculita natural (a) e vermiculita pré-ativada (b)

Analisando a curva de ATD da vermiculita natural pode observar picos endotérmicos entre 100,71°C e 206,53°C. O primeiro pico está relacionado ao desprendimento de moléculas de água localizadas nas camadas, entre as folhas de silicato. Segundo GRIM (1968) os picos endotérmicos na vermiculita correspondem a processos de desidratação, desidroxilação e perda de cristalinidade e quando o cátion intercamada é o magnésio, surgem inicialmente, no intervalo de 0 a 300°C, dois picos endotérmicos, o primeiro, na faixa de 100-200 °C, indica a saída da água adsorvida por higroscopia e a transformação da dupla capa de água, presente no espaço interfoliar, $d(001)=14,3 \text{ \AA}$, para uma monocamada, $d(001)=11,6 \text{ \AA}$. O segundo pico, a 200-275°C, revela a transição da monocamada para a fase anidro a $9,1 \text{ \AA}$. Variações podem ocorrer em função da umidade do ambiente em que se encontra a amostra adsorvida foi o que se confirmou nessa pesquisa. As intensidades desses picos estão ligadas a quantidade de água contida nas amostras que, por sua vez, está relacionada com a composição mineralógica (MACHADO, 2000).

Segundo DE LA CALLE e SUQUET (1988) e NEWMAN (1987) acima de 300°C até 700°C ocorre a saída das moléculas de água, que permaneciam aprisionadas na estrutura, e ao início do processo de desidroxilação. Acima desta temperatura, a decomposição térmica limita-se a recristalização de uma nova fase mineralógica, com a destruição da anterior e perda de toda a água de desidroxilação. Conforme ASSUNÇÃO (1985) e YARIV et. al., (2002) esta nova fase mineral formada seria a estatita. Esse evento exotérmico acima de 850 °C é característico das vermiculitas devido a um processo de recristalização, sempre entre 840°C e 890 °C (SMYKATZ-KLOSS,1974).

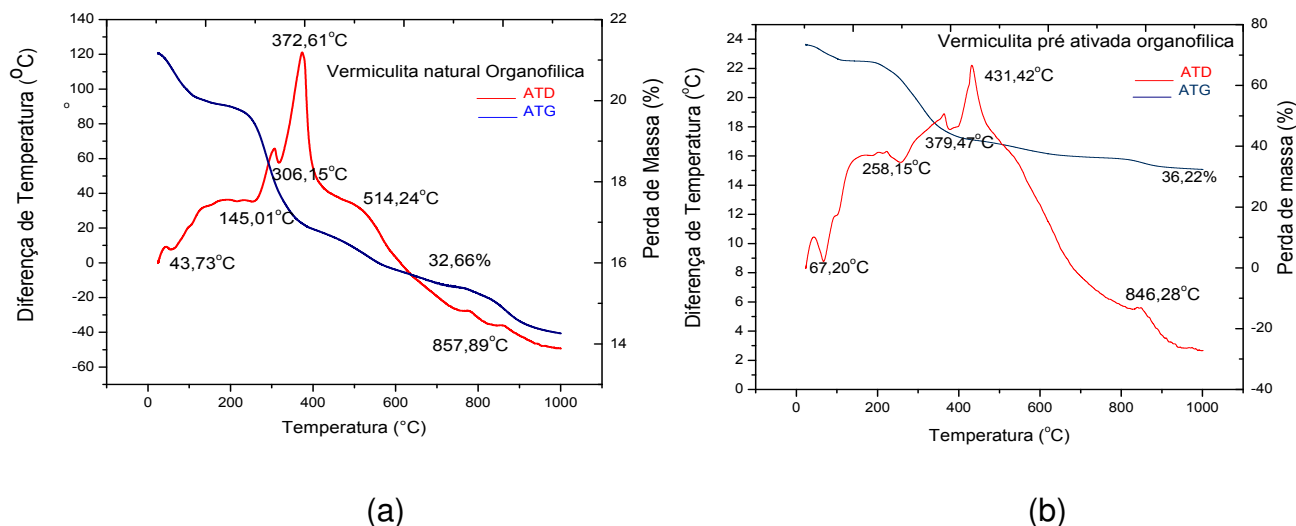
A perda de massa total da amostra foi de aproximadamente 12,11%, este valor segundo MACHADO (2000) corresponde à perda da umidade, aos processos de desidroxilação e oxidação. Esse valor está dentro da faixa da perda de massa da vermiculita natural indicado em pesquisas desse autor, cerca de 14%. SOUZA SANTOS, (1992) também assinalou essas etapas no processo de decomposição térmica em seus estudos com amostras de vermiculita.

Analisando a Figura 4.9 (b) observa-se que na curva ATD da vermiculita pré-ativada são verificados dois picos endotérmicos às temperaturas de 46,95°C e 107,64°C. O primeiro pico está relacionado ao desprendimento de moléculas de água localizadas nas camadas entre as folhas de silicato. O segundo pico, revelaria a transição da monocamada de água para uma fase anidra. Acima desta temperatura 654,05°C, a decomposição térmica limita-se a recristalização de uma nova fase mineralógica, com a destruição da anterior e perda de toda a água de desidroxilação. A perda de massa total da amostra foi de 35,76%, correspondente à umidade, a água de hidratação e aos processos de desidroxilação.

Nas curvas ATD dos argilominerais, os sinais endotérmicos correspondem a processos de desidratação, desidroxilação e perda de cristalinidade, enquanto que os picos exotérmicos são ligados a decomposição da matéria orgânica e a formação de novas fases minerais.

A Figura 4.10 apresenta as curvas de ATD e ATG das amostras de vermiculita natural organofílica e a vermiculita pré-ativada organofílica. Analisando a Figura 4.7 (a), observa-se que os primeiros picos da vermiculita natural organofílica em 43,73°C e 145,01°C. Segundo YARIV e CROSS (2002) valores nessa faixa estão relacionados com a perda de água livre e adsorvida dessa argilomineral. O terceiro pico em 306,15°C está associado com a remoção da água de coordenação

das intercadas. Segundo YARIV (2004) e VAZQUEZ et al., (2008) esses picos de perda de água são significativamente menores nas argilominerais organofílicas devido á alteração das ligações entre a estrutura do argilomineral e a água, provocada pela matéria orgânica adsorvida, fazendo com que o pico de desidratação apareça a temperaturas mais baixas e com menor intensidade.



Figuras 4.10 (a) e (b) curvas de ATD e ATG das amostras da vermiculita natural organofílica e vermiculita pré-ativada organofílica

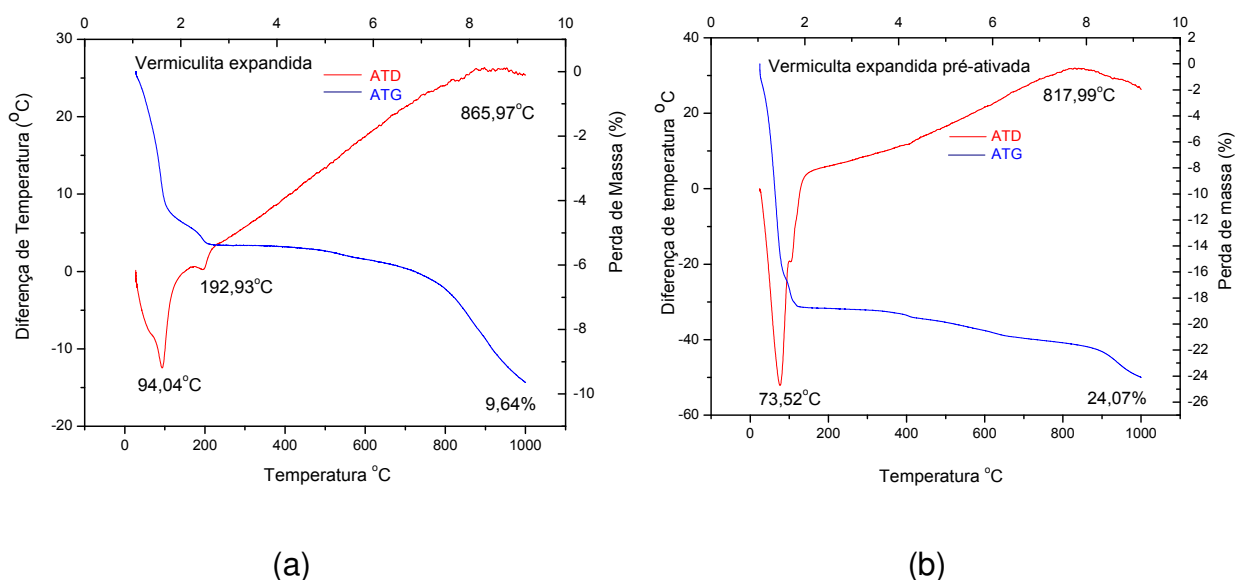
O pico exotérmico que ocorrem em 372,61°C pode ser atribuído a decomposição do tensoativo Praepagem WB[®]. Este comportamento é esperado para as argilominerais modificados com tensoativos, pois ratifica a ligação do surgimento do pico de decomposição desse tensoativo. O pico exotérmico que ocorre em 514°C, pode ser atribuído a desidroxilação da argila organofílica. Segundo BERTAGNOLLI (2010) geralmente a desoxidrilação de argilominerais organofílicas ocorre em faixas de temperaturas mais baixas que as argilominerais naturais. Um outro pico exotérmico em 857,59°C pode ser atribuído a formação de uma nova fase mineral, a estatita.

A perda de massa total da amostra foi de aproximadamente 32,66%. Segundo ALVES (2009) esse aumento da perda de massa em relação á perda de massa da vermiculita natural, deve-se a incorporação dos grupos orgânicos dos tensoativos de amônio o que resulta numa maior porcentagem de massa perdida, com uma maior degradação térmica. Esses dados provavelmente são característicos da

desidratação do sólido com a entrada de moléculas orgânicas em suas camadas FONSECA et al., (2007).

Analisando a Figura 4.10 (b), observa-se que os primeiros picos da vermiculita pré-ativada organofílica em 67,20°C e 258,15°C estão relacionados com a perda de água dos cátions interlamelares e picos exotérmicos que ocorrem em 379,47°C e 431,42°C e são atribuídos a decomposição do tensoativo praepagen WB. O pico exotérmico em 857,59°C pode ser atribuído a formação de uma nova fase mineral, a enstatita. A perda de massa total da amostra foi de aproximadamente 36,22%.

A Figura 4.11, apresenta as curvas de ATD e ATG das amostras de vermiculita expandida e expandida pré-ativada.



Figuras 4.11 (a) e (b) curvas de ATD e ATG das amostras da vermiculita expandida e vermiculita expandida e pré-ativada

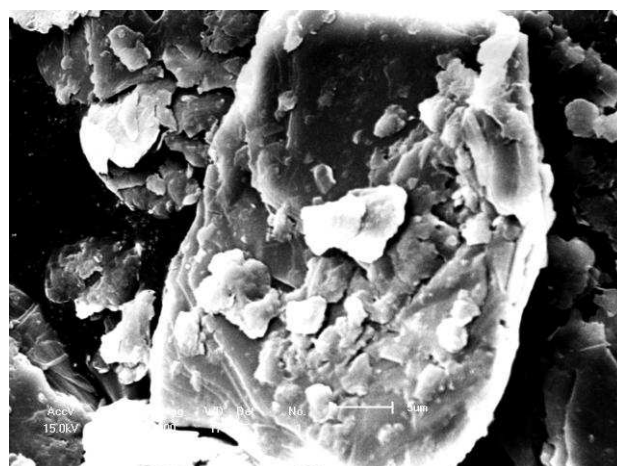
Analisando a Figura 4.11 pode-se observar picos endotérmicos entre 73,52°C, 94,04°C e 192,93°C esses picos estão relacionados ao desprendimento de pequena quantidade de água, pois a maior parte da água deixou a amostra durante a esfoliação. A maior perda de massa observada para a vermiculita pré-ativada esta relacionada com a saída do sal de pré-ativação. Observa-se também a presença de picos exotérmicos acima de 800°C, estes estão relacionados com a formação da fase enstatita.

4.1.6 Caracterização Microestrutural

A Figura 4.12 apresenta o aspecto micro-estrutural da vermiculita natural. Verifica-se morfologia típica lamelar, disposta em blocos, que segundo OLIVEIRA (2008) é característica dos argilominerais. Não há uma distribuição homogênea de grãos, existem grãos de diversos tamanhos, provavelmente devido à natureza friável do material e um nível mais elevado de grãos pequenos. Pode-se observar que as partículas apresentam irregularidades com boa separação e sem formato definido, tendo apenas ondulações que indicam o empilhamento das camadas. Com a ampliação, em 2000x observa-se de forma mais evidente esse empilhamento das lamelas, grãos com distribuição e tamanhos irregulares e uma maior concentração de finos.



(a)



(b)

Figura 4.12 (a) e (b) Micrografias do argilomineral vermiculita natural com ampliação inicial de 200X e 2000X

A Figura 4.13 apresenta os aspectos microestruturais da vermiculita (sem pré-ativação) na forma organofílica, utilizando o tensoativo praepagen.

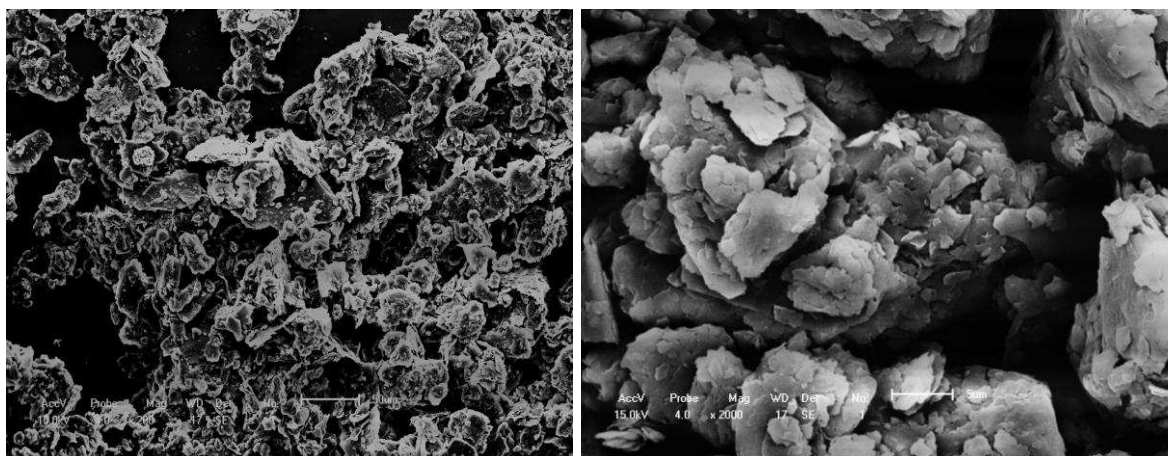
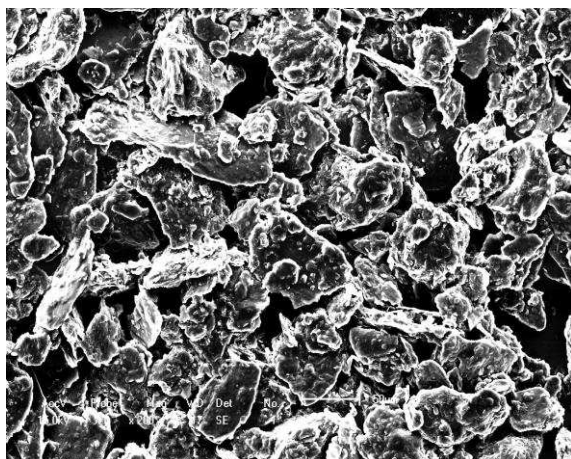


Figura 4.13 (a) e (b) Micrografias da vermiculita organofílica sem pré-ativação, utilizando o praepagen (conc. 35%) com ampliação inicial de 200X e 2000X

É possível verificar que não há alteração na morfologia das partículas após processo de modificação com os tensoativos orgânicos, sendo mantido o empilhamento de placas observadas na vermiculita natural. As argilominerais organofilizadas têm aspecto ligeiramente mais expandido, indicando uma provável delaminação das camadas do argilomineral devido à presença dos cátions do tensoativo. Como em trabalhos realizados por WANG (2011), a vermiculita organofílica também mostrou que os flocos entre as camadas apresentavam-se menos compactos, o que seria uma indicação que os tensoativos com longos grupos alquila foram intercalados nas camadas desse argilomineral.

A Figura 4.14 apresenta os aspectos microestruturais da vermiculita pré-ativada e submetida ao processo de organofilização com o tensoativo praepagen.

Observa-se que a pré-ativação do argilomineral vermiculita e a sua posterior organofilização não interferiu na morfologia das partículas. Pode-se observar também uma microestrutura com aspecto lamelar, com aspecto menos compacto quando comparado com a vermiculita natural.



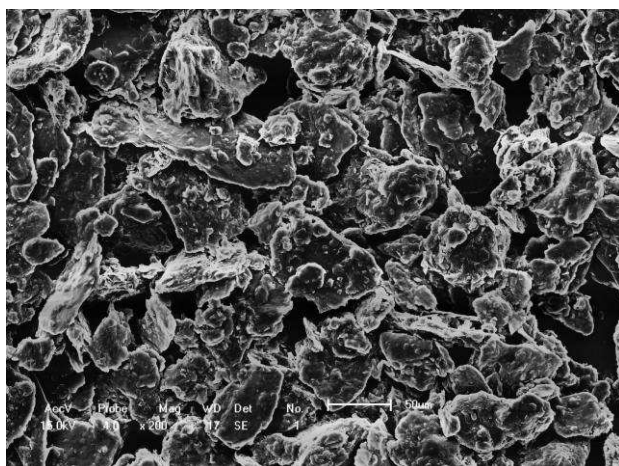
(a)



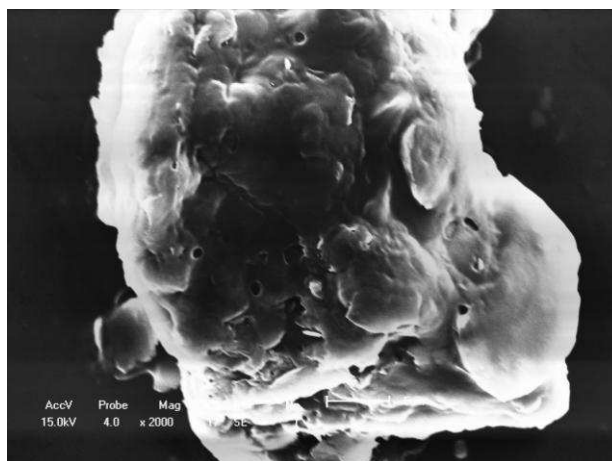
(b)

Figura 4.14 Micrografias da vermiculita organofílica com pré-ativação, utilizando o praepagen (conc. 35%) com ampliação inicial de 200X e 2000X

A Figura 4.15 apresenta a microestrutura da vermiculita organofílica pré-ativada com maior concentração do praepagen (60% da massa do tensoativo / massa do argilomineral). Independente da quantidade do tensoativo utilizado, a vermiculita organofílica apresenta-se sem diferenças significativas em sua morfologia. Em trabalhos de SILVA et al., (2007) também pode ser constatado esse resultado, com o aumento da concentração do tensoativo utilizado.



(a)



(b)

Figura 4.15 Micrografias da vermiculita organofílica com pré-ativação, utilizando o praepagen (conc. 60%) com ampliação inicial de 200X e 2000X

A Figura 4.16 apresenta os aspectos microestruturais da vermiculita na forma organofílica, utilizando o tensoativo TA 50 com 20%(massa do tensoativo/massa do argilomineral).

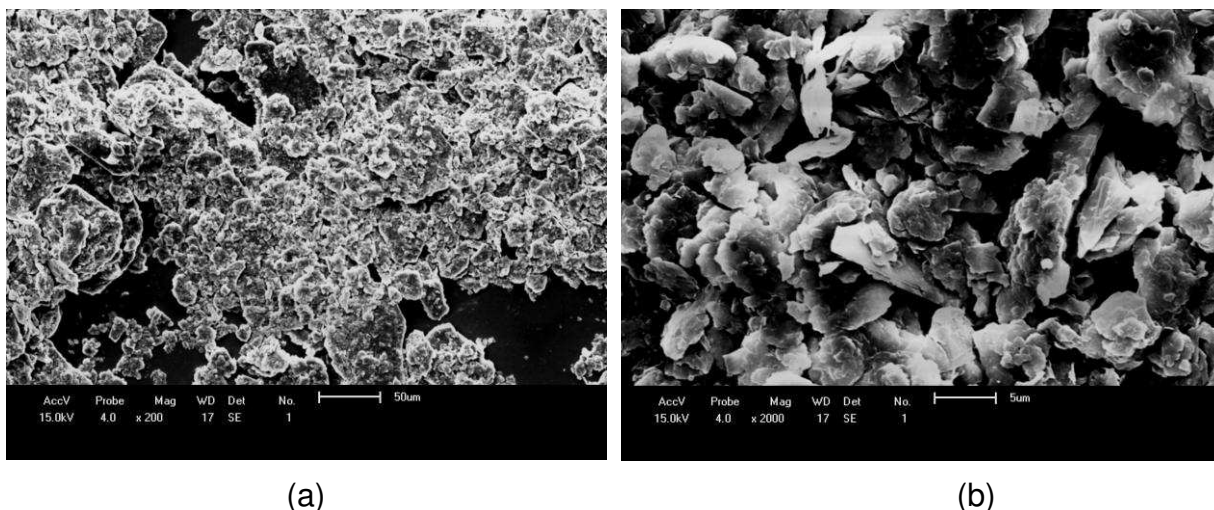
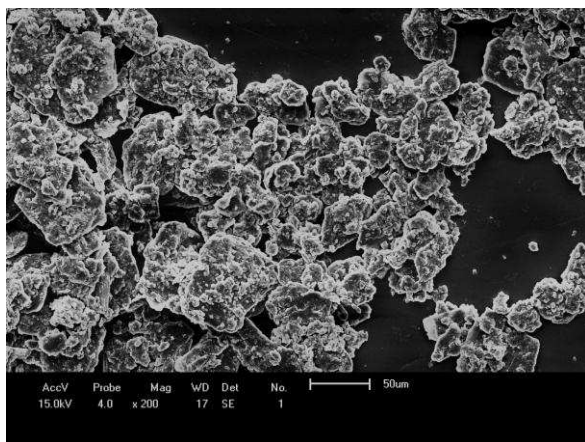


Figura 4.16 Micrografias da vermiculita organofílica utilizando o tensoativo TA 50(conc. 20%) com ampliação inicial de 200X e 2000X

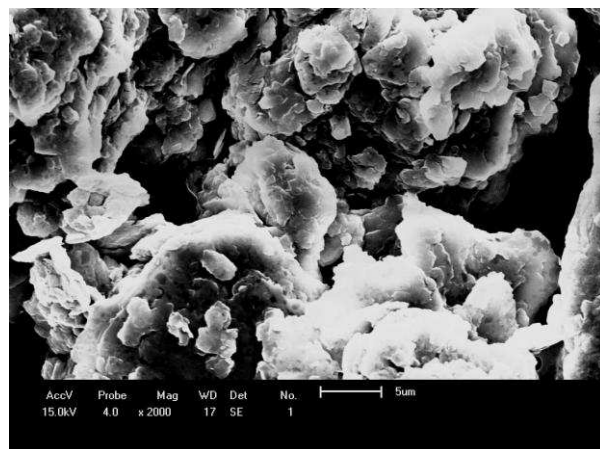
Observa-se uma microestrutura com aspecto lamelar e expandido, o que esta diretamente relacionado com o processo de delaminação das camadas do argilomineral. Comparando o aspecto microestrutural desse complexo com a vermiculita organofílica tratada com o tensoativo praepagen, pode-se observar uma estrutura mais aberta.

Pode-se observar também que o processo de organofilização proporcionou mudança no empacotamento das lamelas, mas não interfere na morfologia das argilominerais. Não foi possível observar nenhuma alteração na microestrutura com o aumento da concentração do tensoativo.

A Figura 4.17 apresenta os aspectos microestruturais da vermiculita na forma organofílica, utilizando o tensoativo TA 50 com (conc. de 35%).



(a)



(b)

Figura 4.17 Micrografias da vermiculita organofílica utilizando o tensoativo TA 50(conc. 35%) com ampliação inicial de 200X e 2000X

A Figura 4.18 apresenta o aspecto microestrutural da vermiculita expandida.

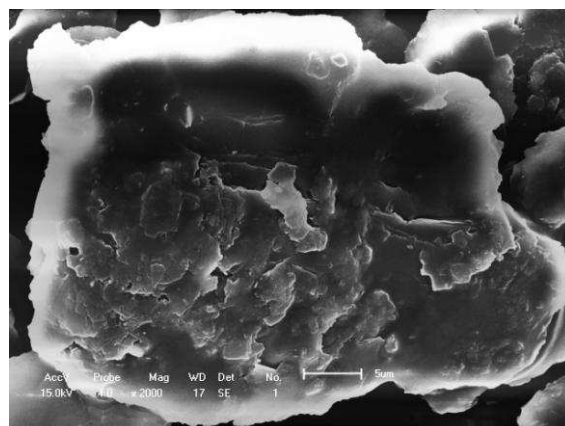
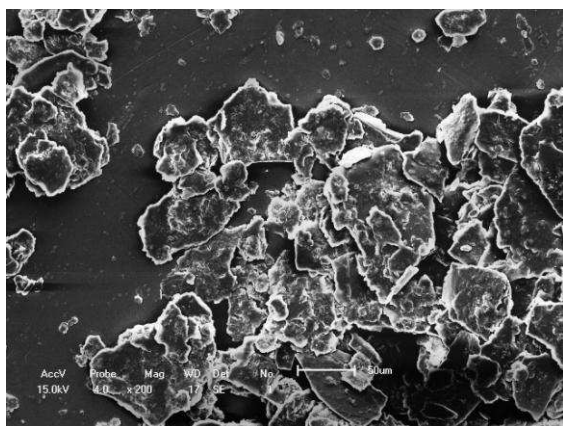
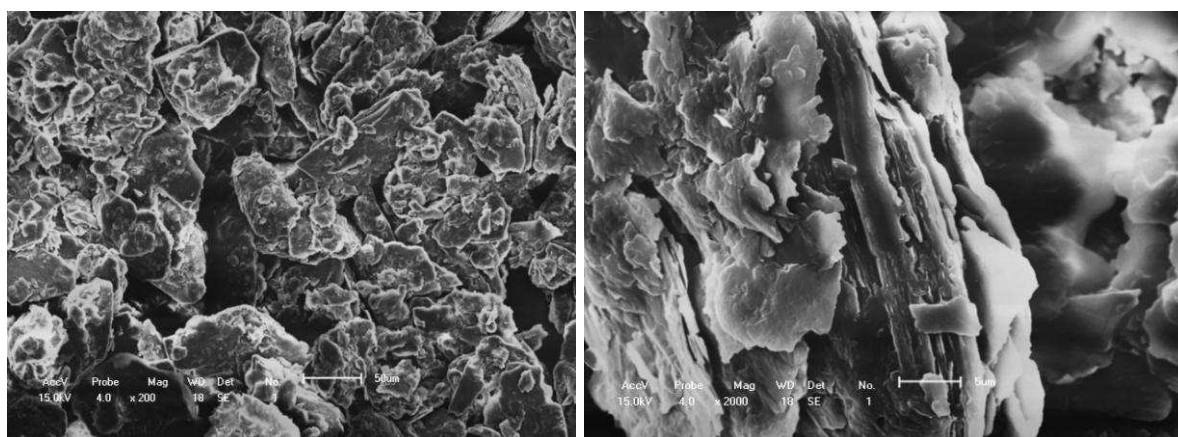


Figura 4.18 (a) e (b) Micrografias do argilomineral vermiculita expandida com ampliação inicial de 200X e 2000X

Observa-se que a vermiculita na sua forma expandida apresenta camadas esfoliadas, com distribuição irregular de tamanhos. Esse mesmo comportamento pode ser observado em micrografia da vermiculita expandida apresentada em trabalho realizado por MACHADO (2000).

A Figura 4.19 apresenta os aspectos microestruturais da vermiculita expandida na forma organofílica, utilizando o tensoativo praepagen (conc. 35%)

Pode-se observar que os processos de piroexpansão e intercalação do tensoativo na argilomineral foram eficientes, pois as placas apresentam-se de forma mais aberta. Segundo MACHADO (2000) a saída eruptiva das moléculas de água do espaço interbasal, esfolia as camadas do argilomineral, o que foi também comprovado experimentalmente em seu trabalho de tratamento térmico com vermiculitas.



(a)

(b)

Figura 4.19 Micrografias do argilomineral vermiculita expandida organofílica com ampliação inicial de 200X (a) e 2000X (b)

A Figura 4.20 apresenta os aspectos microestruturais da vermiculita organofílica expandida utilizando-se o tensoativo não iônico, TA 50 .

Pode-se observar qualitativamente placas com tamanhos aparentemente inferiores aos obtidos para a argilomineral que não foi submetida á aquecimento. Para a organovermiculita as camadas apresentam-se mais afastadas, pois além do tratamento térmico a mesma foi submetida ao processo de intercalação com o TA 50

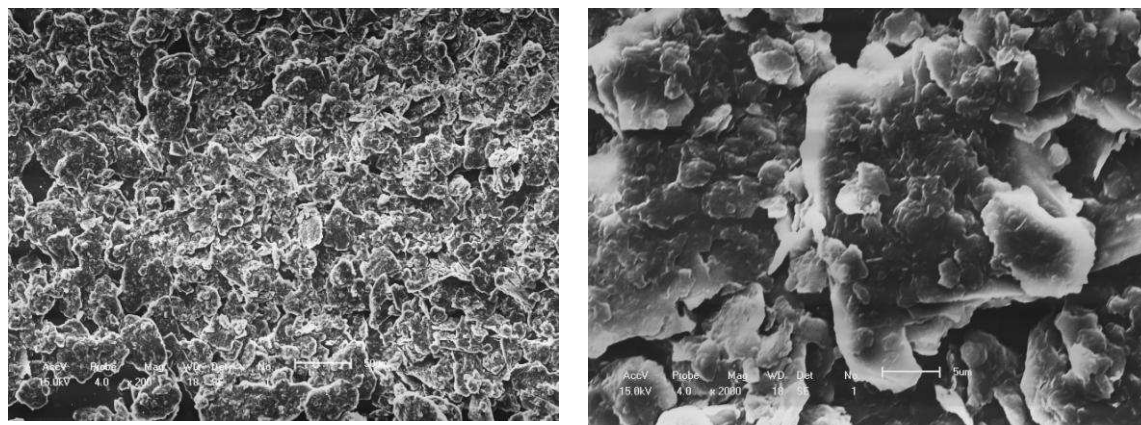


Figura 4.20 Micrografias do argilomineral vermiculita expandida organofílica com ampliação inicial de 200X (a) e 2000X (b).

4.1.7 Difração de Raios X

A Figura 4.21 apresenta o difratograma da vermiculita natural.

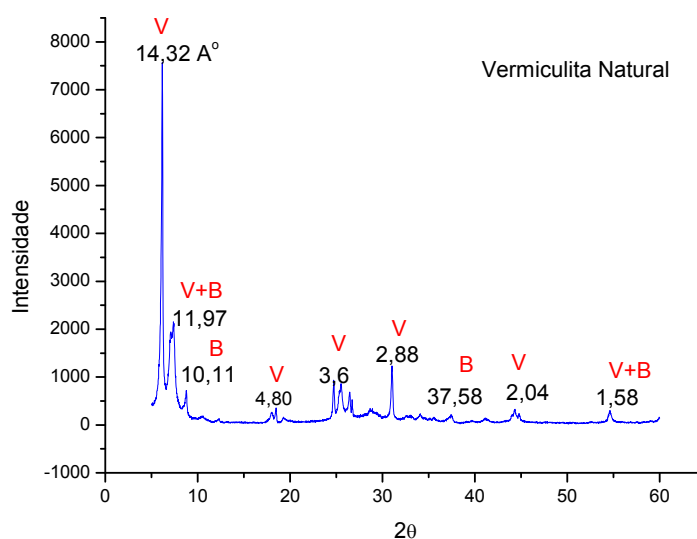


Figura 4.21 Difratograma de raios x da Vermiculita Natural.

Analisando o difratograma verifica-se que a amostra apresenta as seguintes fases mineralógicas: vermiculita, com distâncias interplanares de: 14,32 Å; 4,80 Å; 3,6 Å; 2,88 Å e 2,04 Å, biotita com as distâncias de: 10,11 Å; 37,58 Å e dois picos em 11,97 Å e 1,58 Å característicos da Interesterificação de vermiculita e biotita. Esses valores são similares aos obtidos com as vermiculitas de Santa Luzia – PB,

determinadas por ASSUNÇÃO (1985), MACHADO (2000), MARTINS et al., (2001) e VALDIVIEZO et al., (2002).

Os difratogramas de raios X da vermiculita natural (VN), da vermiculita pré-ativada (VPA) com o Na_2CO_3 125meq por 5 dias e das vermiculitas modificados organicamente, vermiculita natural organofílica (VNO) e vermiculita pré-ativada organofílica (VPAO) ambas organofilizadas com o tensoativo praepagen WB nas concentrações de 50% da massa da argila/ massa do tensoativo estão apresentados na Figura 4.22.

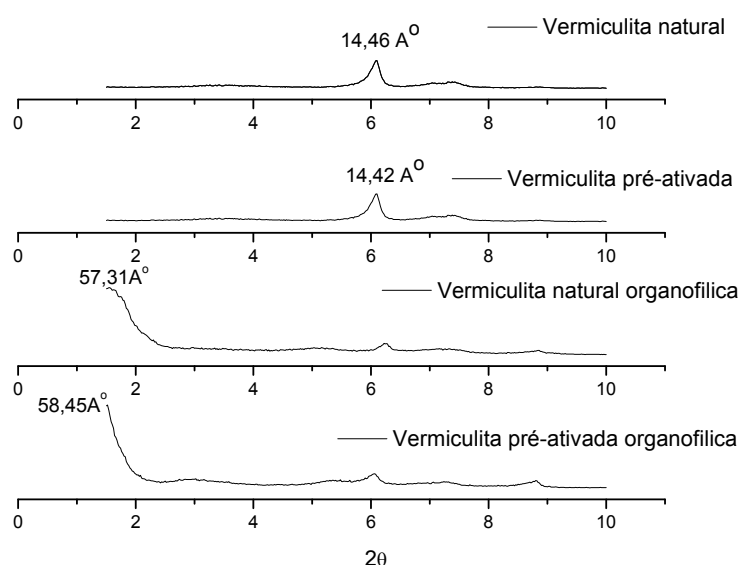


Figura 4.22 Difratogramas de raios-x da vermiculita natural (VN), da vermiculita pré-ativada (VPA) e das vermiculitas modificados organicamente (VNO) e (VPAO)

Analizando os difratogramas verifica-se que, as vermiculitas natural e pré-ativada apresentam picos com distância interplanar batensoativode 14,46 Å (característico do argilomineral), valor também encontrado por outros autores (ASSUNÇÃO, 1985; SILVEIRA et al., 2006 e VALDIVIEZO et al., 2002) e 14,42 Å para a vermiculita pré-ativada, que corrobora com o fornecido na literatura por (BRINDELY, 1980 e FERREIRA, 2009). Esse valor praticamente igual, ao valor encontrado da vermiculita natural indicou que a adição do tensoativode pré-ativação não interferiu nessa distância interlamelar.

Para a vermiculita tratada com o tensoativo catiônico, verificou-se que ocorreu o deslocamento do pico para menores ângulos, confirmado pelo aumento da

distância interplanar basal 57,31 Å da vermiculita natural organofílica e 58,45 Å da vermiculita pré-ativada organofílica.

Para a vermiculita organofílica submetida à pré-ativação observou-se maior aumento nessa distância, provavelmente houve uma contribuição dos cátions de sódio para que uma melhor troca acontecesse, pois os cátions de sódio são mais facilmente trocáveis por cátions orgânicos dos tensoativos catiônicos. O que foi comprovado por SOUZA SANTOS (1992) e em trabalhos realizados por (JINNAI et al., 1996; XU et al., 2005; OSMAN, 2006; MARTYNKOVA et al., 2007; PAIVA, 2008; AVELINO, 2009; KEHAL et al., 2010 e WANG et al., 2011) onde tratamentos prévios com soluções de Na⁺ melhoram o processo de organofilização da vermiculita. De acordo com esses espaçamentos batensoativos medidos para as amostras de vermiculitas organofílicas, os cátions dos tensoativos de amônio intercalados nessa argilomineral, adquiriram configuração do tipo complexo parafínico, ou seja, quando os espaçamentos são maiores que 22,20Å, segundo definição dada por LAGALY, (1982).

O aumento expressivo na d_{001} das argilas obtidas após tratamento com o tensoativo catiônico, evidencia a intercalação efetiva desse tensoativo nas camadas interlamelares, ou seja, a troca ocorrida dos íons presentes pelo cátion proveniente do tensoativo aumenta o espaçamento entre as camadas do argilomineral.

4.2 Estudo da variação do tempo de pré-ativação com o carbonato de sódio para diferentes proporções desse sal

A Figura 4.23 apresenta os difratogramas da vermiculita pré-ativada por 5 dias com o (Na₂CO₃) em proporções de 75, 100, 125 e 150 meq/100 g e organofilizada, utilizando como agente intercalante o tensoativo Praepagem WB na concentração de 50% desse tensoativo. Analisando os difratogramas verifica-se que para as várias concentrações do sal de pré-ativação (75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq), os valores encontrados para as distâncias interplanares basais foram de 57,63 Å; 58,45 Å; 60,04 Å e; 59,69 Å, respectivamente. Com o aumento da concentração do sal observou-se um aumento da distância, como evidenciado também em pesquisa realizada por OSMAN, (2006). Entretanto, a partir de 125 meq permaneceu praticamente constante. Provavelmente, os cátions atingiram o limite de permuta máximo, quando submetidos às condições de organofilização supracitadas.

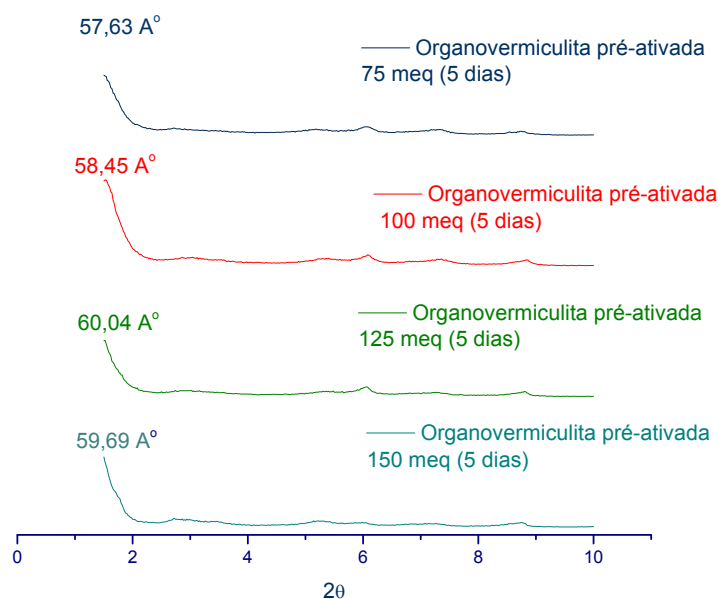


Figura 4.23 Difrátogramas de raios X da vermiculita organofílica pré-ativada por 5 dias com o Na_2CO_3 (concentrações de 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq)

A Figura 4.24 apresenta os difratogramas da vermiculita pré-ativada por 10 dias com o (Na_2CO_3) e submetida ao processo de organofilização.

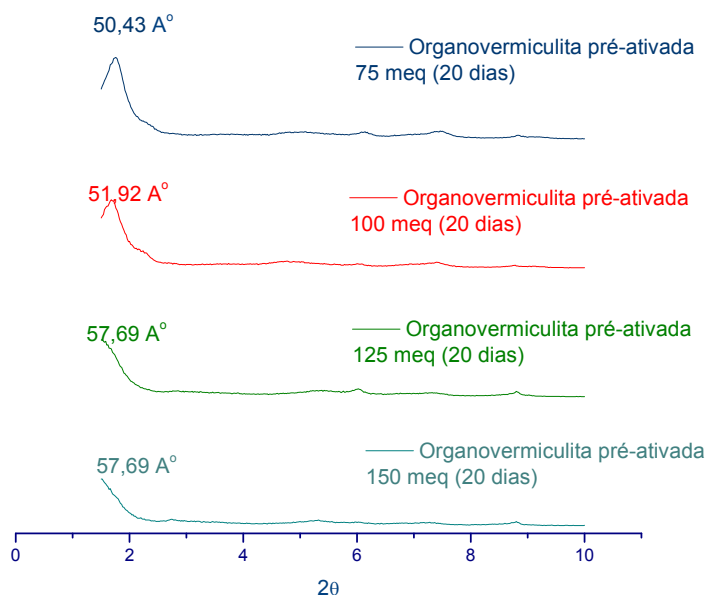


Figura 4.24 Difrátogramas de raios X da vermiculita organofílica pré-ativada por 10 dias com o Na_2CO_3 (concentrações de 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq).

Verifica-se que, para as concentrações 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq, as distâncias interplanares batensotivos são de 52,82 Å; 52,22 Å; 53,54 Å e; 55,86 Å, respectivamente. Não foi observado nenhum aumento significativo da distância interplanar com o aumento da concentração do tensoativo.

A Figura 4.25 apresenta os difratogramas da vermiculita pré-ativada por 20 dias com o (Na_2CO_3) e submetida ao processo de organofilização.

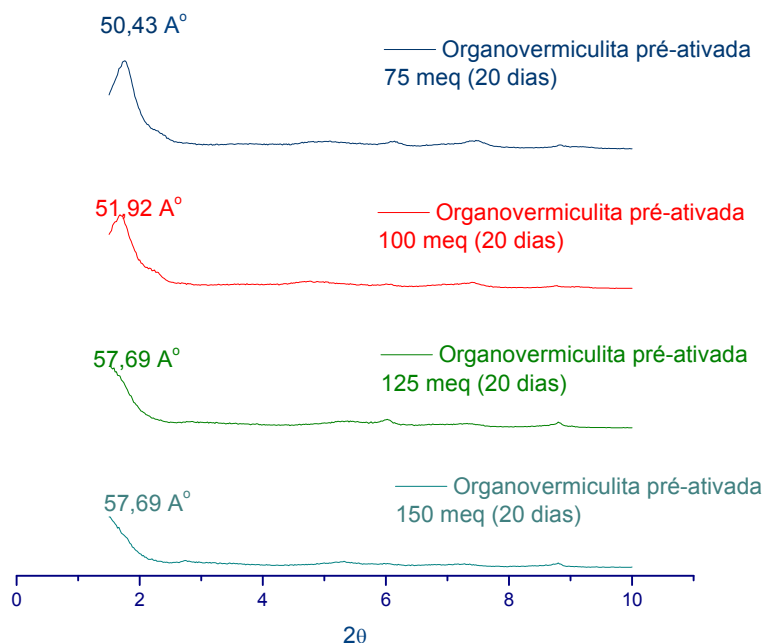


Figura 4.25 Difratogramas de raios X da vermiculita organofílica pré-ativada por 20 dias com o Na_2CO_3 (concentrações de 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq).

Analisando os difratogramas verifica-se que para as concentrações de 125 meq e 150 meq a distância interplanar foi acentuada, provavelmente os cátions trocáveis após a ativação favoreceram o processo de troca catiônica, o que pode estar relacionado com a energia de ligação e a maior interação entre o tensoativo e a superfície do argilomineral.

A Figura 4.26 apresenta os difratogramas da vermiculita pré-ativada por 30 dias com (Na_2CO_3) e submetida ao processo de organofilização. Analisando os difratogramas constatasse que para as várias concentrações do sal, os valores encontrados para as distâncias interplanares basais foram de 52,22 Å; 51,92 Å; 52,85 Å e; 52,49 Å, respectivamente, não havendo influencia da concentração do sal sobre a eficiência do processo de organofilização.

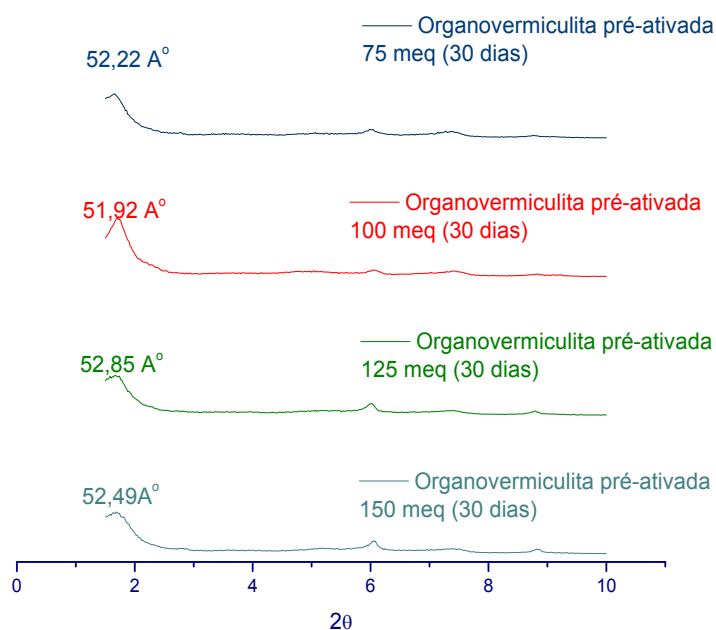


Figura 4.26 Difrátogramas de raios X da vermiculita organofílica pré-ativada por 30 dias com o Na_2CO_3 (concentrações de 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq).

A Figura 4.27 apresenta os difratogramas da vermiculita pré-ativada por 60 dias com (Na_2CO_3) e submetida ao processo de organofilização.

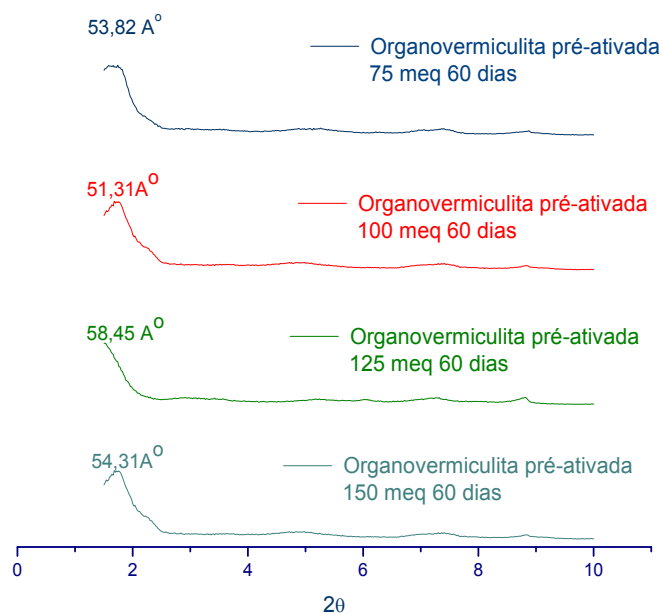


Figura 4.27 Difrátogramas de raios X da vermiculita organofílica pré-ativada por 60 dias com o Na_2CO_3 (concentrações de 75 meq, 100 meq, 125 meq e 150 meq)

Para as várias concentrações do tensoativo os valores encontrados para as distâncias interplanares batensoativos foram respectivamente: 51,92 Å; 51,31 Å; 58,45 Å e; 54,31 Å. Observar-se que, para a concentração de 125 meq houve o maior aumento (58,45 Å) na d_{001} , provavelmente a pré-ativação com o sódio favoreceu o processo de troca iônica, de acordo com a Tabela 4.1 essas argilominerais apresentaram maior capacidade de troca de cátions, provavelmente proporcionaram maior eficiência no processo de organofilização.

Fazendo uma correlação entre os diferentes tempos de pré-ativação pode-se observar que, para as concentrações de 125 e 150 meq do tensoativo houve o maior aumento nas d_{001} , com valores variando em torno de 57,0 à 60,0 Å, respectivamente. Também se pondera que, o aumento do tempo de pré-ativação não influenciou na distância interplanar basal, para todas as percentagens estudadas o maior aumento foi atingido para uma pré-ativação durante cinco dias, revelando que não houve aumento da distância com o aumento do tempo de pré-ativação do argilomineral vermiculita. Em trabalhos realizados por DARYN e THOMAS (2002), a vermiculita pré-ativada com o Na^+ por seis meses e logo após organofilizada atingiu resultados com uma distancia interplanar basal máxima de 38,2 Å. Comparando-se os resultados das duas pesquisas, pode-se concluir que se faz realmente desnecessário o aumento do tempo de pré-ativação para mais de 5 dias para a vermiculita e o tensoativo utilizado neste trabalho.

A Figura 4.28 apresenta os difratogramas da vermiculita organofílica pré-ativada com 125 meq de Na_2CO_3 por 5 dias, com variação nas concentrações do tensoativo catiônico praepagen de 30, 35, 40, 50 e 60% de massa em relação á massa do argilomineral. Pode-se verificar distâncias interplanares variando de 52,54 Å a 58,84 Å, o maior valor da distância alcançado foi para a concentração de 60% do praepagen. Tal resultado provavelmente deve-se a quantidade do tensoativo que proporcionou maior troca catiônica entre o sódio e o tensoativo catiônico.

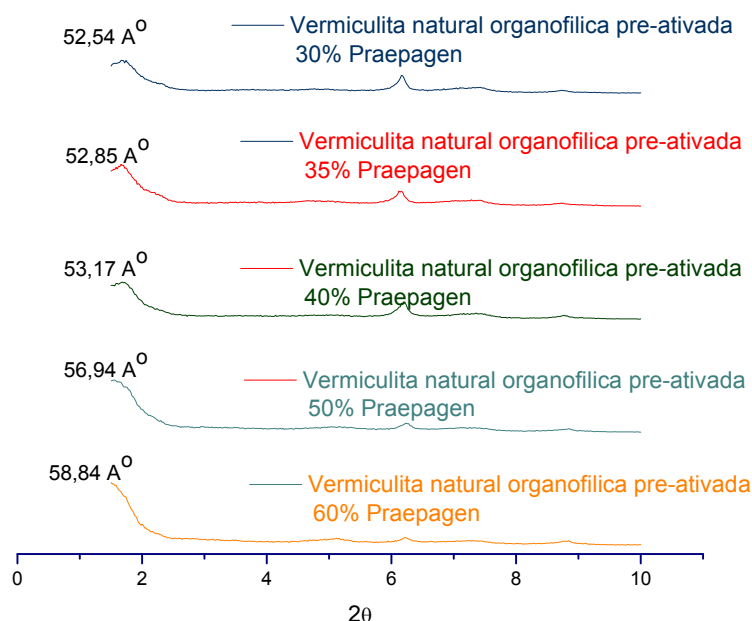


Figura 4.28 Difratomogramas de raios X da Vermiculita organofílica pré-ativada, com concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% do tensoativo catiônico praepagen

4.3 Estudo da variação da concentração do tensoativo praepagen para a vermiculita natural organofílica

A Figura 4.29 apresenta os difratogramas da vermiculita organofílica (sem pré-ativação) com variação nas concentrações do tensoativo catiônico praepagem de 30, 35, 40, 50 e 60%. Analisando os difratogramas verifica-se distâncias interplanares variando de 52,31 Å a 58,74 Å, o maior valor da distância alcançado foi para a concentração de 60% do praepagen. Tal resultado provavelmente deve-se a quantidade do tensoativo que proporcionou maior troca catiônica entre os cátions de troca e o tensoativo. Em trabalhos realizados por POZSGAY et al., (2004); Xi et al., (2004); PAIVA et al., (2008); PLACHÁ (2008) e BARBOSA et al., (2010) a concentração dos tensoativos de amônio foi aumentada e também observou-se um aumento gradual no espaçamento batensoativadas argilominerais organofílicas estudadas, o que os levaram a concluir que os espaçamentos batensoativos das argilominerais aumentam com o aumento da concentração do tensoativo empregado. De acordo com (LAGALY, 1982; YARIV; CROSS, 2002; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008), o tipo de arranjo estrutural do surfactante que foi formado está entre

bicamada e camada pseudotrimolecular, pois os valores do espaçamento interplanar batensoativoapresentado por todas as amostras foram maiores que $>2,22$ nm.

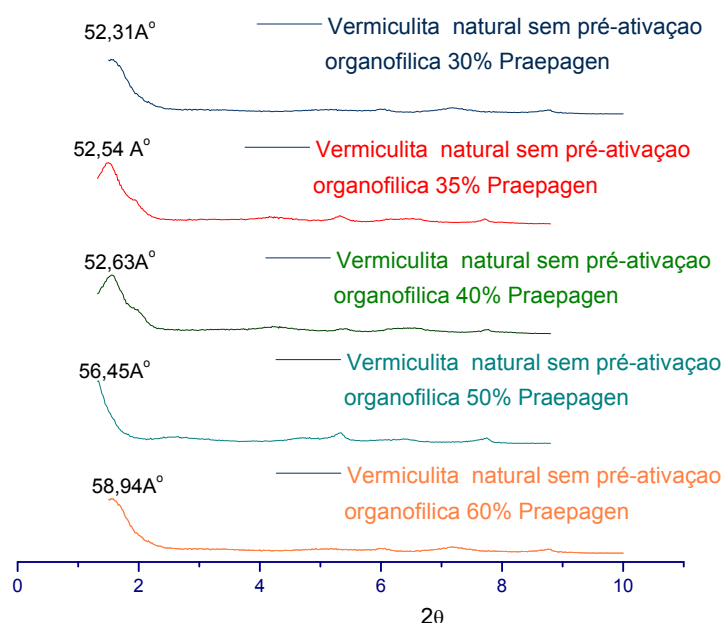


Figura 4.29 Difratomogramas de raios X da Vermiculita organofílica sem pré-ativação, com concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% do tensoativo catiônico praepagen

4.4 Estudo da variação da concentração do tensoativo não iônico TA 50 para a vermiculita natural organofílica.

A Figura 4.30 apresenta os difratogramas da vermiculita organofílica sem pré-ativação com variação nas concentrações do tensoativo não iônico amina graxa etoxilada (TA 50) de 30, 35, 40%. Observa-se que há indicação da intercalação do tensoativo catiônico nas intercamadas do argilomineral vermiculita, devido ao deslocamento do pico característico para menores ângulos e o aumento da distância interplanar basal de $14,33 \text{ \AA}$ para, $58,84 \text{ \AA}$. A presença de um segundo pico, com distância interplanar batensoativode $14,46 \text{ \AA}$, característico do argilomineral vermiculita, indica que não houve uma total adsorção do tensoativo nas camadas do argilomineral e que nem todo esse argilomineral foi organofilizado. Para concentrações maiores do tensoativo, 50 e 60%, observou-se que existiu o excesso de tensoativo, inviabilizando o processo de desintegração, por formar agregados e as amostras foram descartadas.

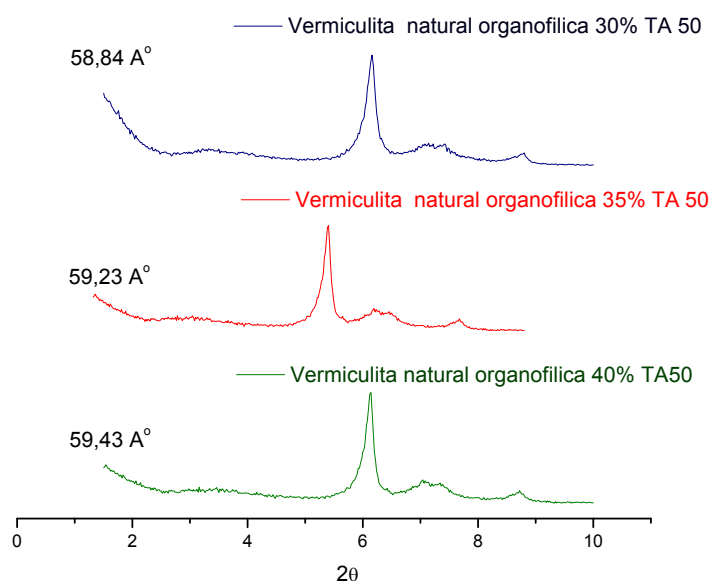


Figura 4.30 Difrátogramas de raios X da Vermiculita organofílica, com concentrações de 30, 35, 40 do tensoativo não iônico TA 50

4.5 Estudo por difratometria de raios X da vermiculita expandida, vermiculita expandida pré-ativada, vermiculita expandida organofílica e vermiculita expandida pré-ativada e organofílicizada.

A Figura 4.31 apresenta o difratograma da vermiculita expandida. Segundo SUQUET (1984) a vermiculita quando expandida pela ação de altas temperaturas sofre grandes transformações tanto na sua rede cristalina como sua composição mineralógica. Ainda segundo o autor de forma geral, a estrutura encontrada ao final assemelha-se à talco ou flogopita, mas na realidade, é reflexo de uma intensa mudança, onde aparecem algumas estruturas intermediárias e outras definitivas como a enstatita. Analisando o difratograma verifica-se que a amostra apresenta as seguintes fases mineralógicas: vermiculita, com distância interplanar batensioativa de: 14,01 e 4,83 Å, que segundo MARCOS e RODRIGUEZ (2010), são picos característicos desse argilomineral expandido e outros picos: 12,26 referentes à presença da clorita 9,82 Å; presença da mica 3,58 Å; biotita e 3,35 e 2,87 Å caracterizando a presença da enstatita.

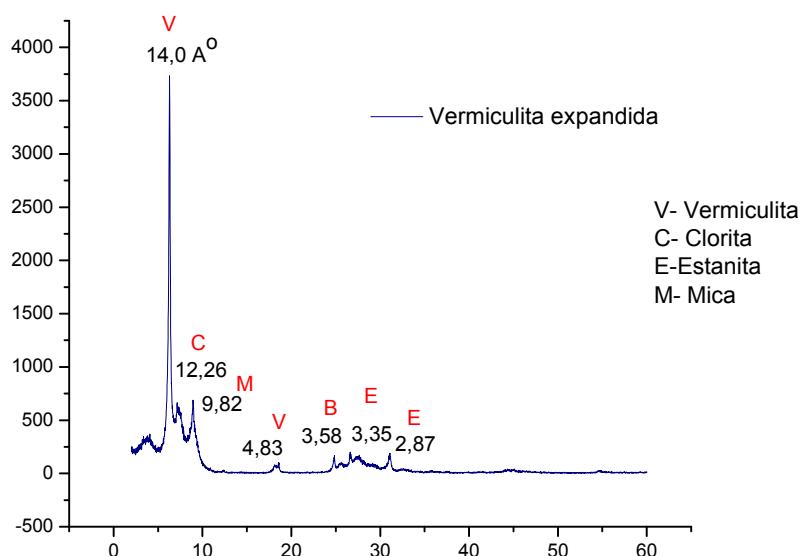


Figura 4.31 Difratoograma de raios-x da vermiculita expandida

O valor da distância interplanar batensotivode 14,0 Å da vermiculita expandida vai de encontro ao valor da distância que se esperaria normalmente para uma argilomineral submetida ao processo de aquecimento á temperaturas elevadas. Segundo MOORE e REYNOLS (1989), após o aquecimento o mineral vermiculita sofre um colapso na distância interplanar batensotivodevido a saída de moléculas de água adsorvidas anteriormente, porém em algumas vermiculitas não ocorre esse colapso completamente. Isto se deve a presença de alguns complexos no espaço interlamelar que não são retirados completamente e após o aquecimento não ocorre á diminuição da distância interplanar.

Os difratogramas da vermiculita expandida, vermiculita expandida organofílica (VEO) e vermiculita expandida, pré-ativada e organofílizada (VEPAO) estão apresentados na Figura 4.32.

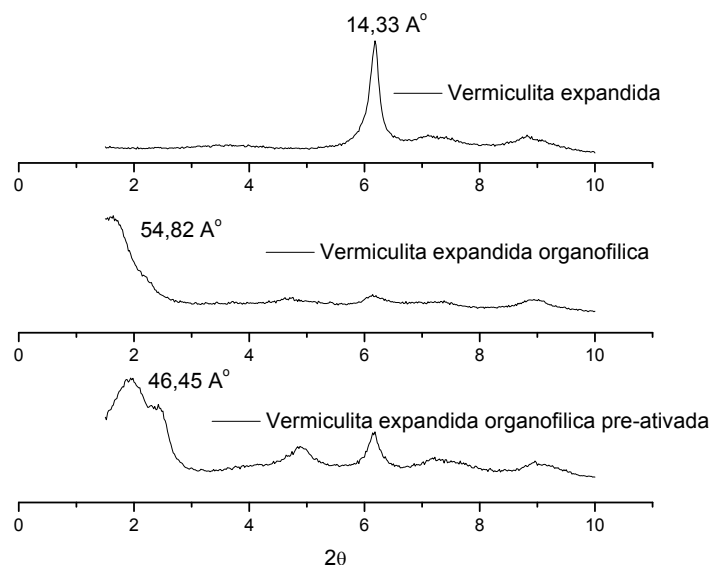


Figura 4.32 Difrátogramas de raios-x da vermiculita expandida, vermiculita expandida organofílica e vermiculita expandida, pré-ativada e organofílica

Analisando os difratogramas da Figura 4.32 verificou-se que, a vermiculita expandida apresentou um pico com distância interplanar batensoativode 14,33 Å (característico do argilomineral na sua forma natural). Para a vermiculita tratada com o tensoativo catiônico, verificou-se que ocorreu o deslocamento do pico para menores ângulos, confirmado pelo aumento da distância interplanar batensoativopara 54,82 Å, a vermiculita expandida, pré-ativada e organofílica apresentou uma distância interplanar de 46,45 Å. Esse valor foi inferior ao apresentado pelo argilomineral sem pré-ativação, indicando que se faz desnecessário a pré-ativação para a argilomineral expandida.

A Figura 4.33 apresenta os difratogramas da vermiculita expandida organofílica com o tensoativo catiônico praepagen. Analisando os difratogramas verificou-se distâncias interplanares variando de 52,0 Å a 54,15 Å, sendo o maior alcançado para a concentração de 40% do praepagen. Também observa-se que não houve uma variação significativa da distância interplanar batensoativocom o aumento da concentração do tensoativo. Comparando esses resultados com o da vermiculita que não foi submetida a aquecimento (Figura 4.17) pode-se verificar que o tratamento de piro expansão não influenciou sobre o processo de organofilização.

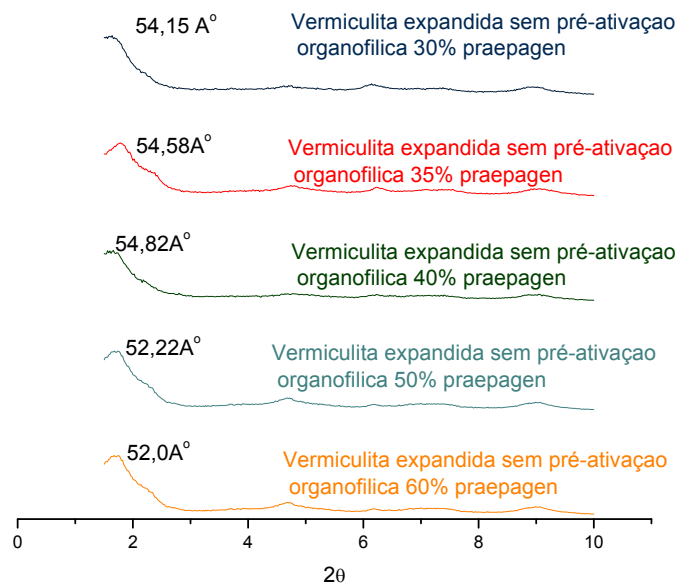


Figura 4.33 Difratogramas de raios X da Vermiculita expandida organofílica sem pré-ativação, com concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% do tensoativo catiônico praepagen

A Figura 4.34 apresenta os difratogramas da vermiculita expandida, pré-ativada e organofílica.

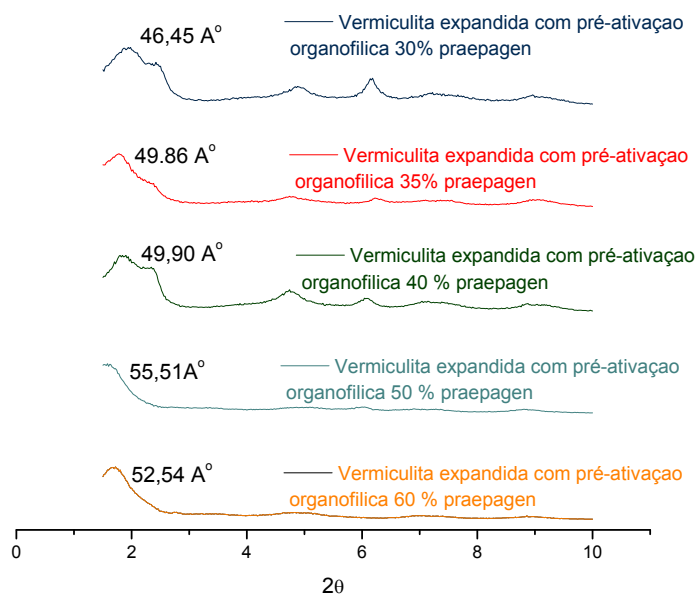


Figura 4.34 Difratogramas de raios X da Vermiculita expandida organofílica com pré-ativação, com concentrações de 30, 35, 40, 50 e 60% do tensoativo praepagen

Analisando os difratogramas pode-se detectar distâncias interplanares variando de 46,45 Å a 55,51 Å, sendo o maior valor da distância alcançado para a concentração de 50% do praepagen. Provavelmente com o aumento da

concentração do tensoativo houve alteração no arranjo estrutural, favorecendo o aumento entre as camadas do argilomineral.

A Figura 4.35 apresenta os difratogramas da vermiculita expandida e organofílica com o tensoativo não iônico, TA 50.

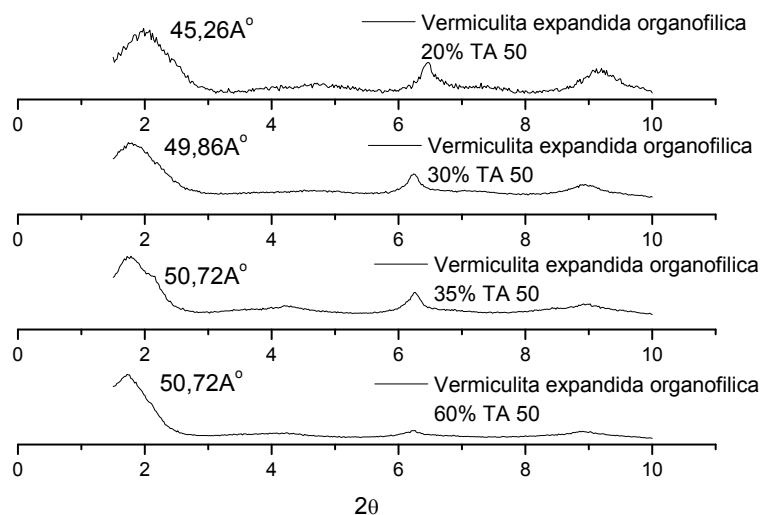


Figura 4.35 Difratogramas da vermiculita expandida e organofílica com o tensoativo não iônico, TA 50

Analisando os difratogramas da vermiculita expandida organofílica com variação nas concentrações do tensoativo catiônico (TA 50) observa-se que houve intercalação do tensoativo catiônico nas intercamadas do argilomineral vermiculita, devido ao deslocamento do pico característico para menores ângulos e o aumento da distância interplanar de 14,33 Å para 50,72 Å. Para a concentração do tensoativo de 20% foi observado a menor distância, provavelmente a quantidade do tensoativo não foi suficiente para efetuar toda a troca possível. Com o aumento da concentração do tensoativo houve melhoria no processo de organofilização, sendo estabilizado para a concentração de 50%.

4.6 Análise da composição química das vermiculitas e da organovermiculitas após o processo de organofilização.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os resultados da composição química das amostras da vermiculita natural organofílica (VNO), vermiculita pré-ativada organofílica (VPAO), da vermiculita expandida organofílica (VEO) e vermiculita expandida pré-ativada e organofilizada com o tensoativo praepagen (VEPAO).

Tabela 4.5 Composição química das amostras de vermiculita expandida

Amostras	Determinações (%)								
	PR	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Outros
VNO	27,77	30,89	10,85	5,93	17,22	0,79	0,00	3,39	3,16
VPAO	31,71	29,34	10,23	5,70	16,26	0,81	0,00	3,11	2,84
VEO	24,05	27,99	9,55	7,04	16,87	0,45	0,00	3,04	11,02
VEPAO	42,48	24,65	8,24	4,97	14,52	0,28	0,00	2,35	2,51

Após a obtenção do argilomineral intercalado com o tensoativo cloreto de diestearil dimetil amônio, não foi mais detectada a presença de íons Na⁺, indicando que houve a troca dos íons Na⁺ pelos íons do tensoativo. Houve também a diminuição do percentual de MgO e K₂O, o que também é um indicativo da troca desses cátions pelos íons ⁺NH₃R e da intercalação do material orgânico nas lamelas do argilomineral, o qual não é detectado por esta análise.

A perda ao rubro para a vermiculita natural organofílica foi de 27,77% e de 31,72% para a vermiculita pré-ativada organofílica. A maior perda ao rubro apresentada pela vermiculita modificada organicamente, indica indiretamente que o tensoativo catiônico foi incorporado na estrutura desse argilomineral, por causa da maior quantidade de matéria orgânica existente pela presença desse tensoativo, comprovando-se, portanto a obtenção da organovermiculita.

Verifica-se que a vermiculita expandida também é composta em grande parte por sílica (SiO₂), alumina(Al₂O₃) e magnésio(MgO). A vermiculita natural expandida apresentou ausência de Na₂O e após o tratamento com o carbonato de sódio, pode-se observar a presença deste óxido comprovando o processo de troca catiônica. Observa-se que houve uma redução nos valores de Al₂O₃ e Na₂O, quando comparado com a Tabela 4.1. Segundo MACHADO (2000) essas modificações são consequências do efeito da decomposição termal, na piroexpansão, novas fases surgem e outras desaparecem com a desidratação e desidroxilação da intercama e da camada octaédrica. A perda ao rubro para a vermiculita expandida foi menor devido ao aquecimento á 1000°C proporcionar perda de água, no entanto para a

vermiculita pré- ativada e organofilizada observou-se uma maior perda ao rubro, devido provavelmente a eficiência do processo de troca catiônica.

4.6 Teste de Inchamento de Foster (IF)

A análise dos ensaios de capacidade de hidratação e expansão nos derivados do petróleo dos argilominerais naturais e organofílicos permitem caracterizar, os comportamentos hidrofílico/organofóbico (argilominerais naturais) e hidrofóbico/organofílico (argilominerais organofílicas). Gomes (1988) relaciona a adsorção ou interação como dependente da estrutura e propriedade do poluente, além da natureza dos minerais argilosos e dos cátions de troca.

A Figura 4.36 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster para a vermiculita natural e as vermiculitas organofílicas, obtidas a partir das amostras de vermiculita natural e pré-ativada com o Na_2CO_3 , e tratadas com o tensoativo catiônico praepagem WB. Para o teste do inchamento de Foster, valores iguais ou inferiores a 2mL/g são considerados como “não inchamento”; de 3 a 5mL/g como “inchamento baixo”; de 6 a 8mL/g como “inchamento médio” e acima de 8mL/g como “inchamento alto”.

Analizando as dados apresentados na Figura 4.36 verifica-se que o argilomineral vermiculita na sua forma natural não apresentou boa afinidade com o óleo diesel, a gasolina e o óleo lubrificante, o que pode ser comprovado pelos baixos valores (iguais ou inferiores a 2mL/g) apresentados nos ensaios de inchamento de Foster.

Os melhores resultados de inchamento foram observados para as organovermiculita obtidas com a vermiculita pré-ativada. A agitação provoca maior expansão o que indica a possibilidade de uma maior facilidade de interação do argilomineral com os compostos orgânicos.

A organovermiculita sem pré-ativação apresentou baixa afinidade para o óleo diesel, a gasolina e para o óleo lubrificante. Segundo BERTAGNOLLI (2010), o baixo potencial de afinidade entre argilominerais organofílicas e o óleo lubrificante poderia ser explicado pela viscosidade, que nesse caso dificultaria a adsorção das moléculas orgânicas constituintes do lubrificante.

A organovermiculita obtida com pré-ativação apresentou afinidade com os reagentes orgânicos testados, sendo essa afinidade considerada baixa. Esse resultado corrobora com resultados alcançados por FERREIRA et al., (2008) e

OLIVEIRA (2009) onde, o argilomineral bentonita foi organofilizado com o tensoativo Praepagen e após testes de inchamento de Foster, verificou-se que de todos os meios dispersantes testados houve uma maior interação entre o óleo diesel e esse argilomineral tratado.

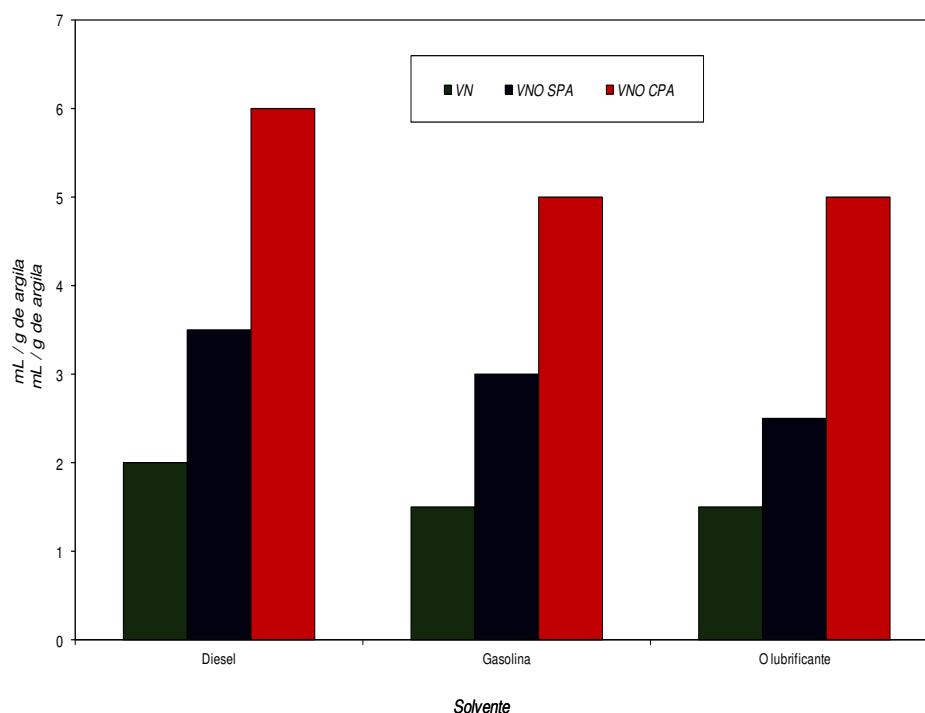


Figura 4.36 Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílico com e sem pré-ativação, utilizando o tensoativo praepagen WB

Segundo Bertagnolli (2010), diferenças na ordem de sorção dos compostos orgânicos entre os argilominerais modificados com os diferentes tensoativos podem estar relacionadas ao cátion alquilamônio e a sua forma de intercalação, sendo que os grupos orgânicos presentes no cátion podem estar mais acessíveis e/ou terem maior afinidade por grupos de um derivado em relação ao outro.

A Figura 4.37 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster para a vermiculita natural e a vermiculita organofílica obtida a partir do tensoativo não iônico TA 50.

Pode-se observar que a organovermiculita preparada com o tensoativo não iônico apresentou afinidade com o óleo diesel e com a gasolina, no entanto, não

apresentou interação com o óleo lubrificante. O óleo diesel apresentou maior interação com o tensoativo não iônico quando comparado com o preapagem, Segundo BOYD et al. (1991), os mecanismos que controlam a adsorção de compostos nos argilominerais organofílicos são dependentes do tipo de cátion orgânico presente na superfície da argila organofílica

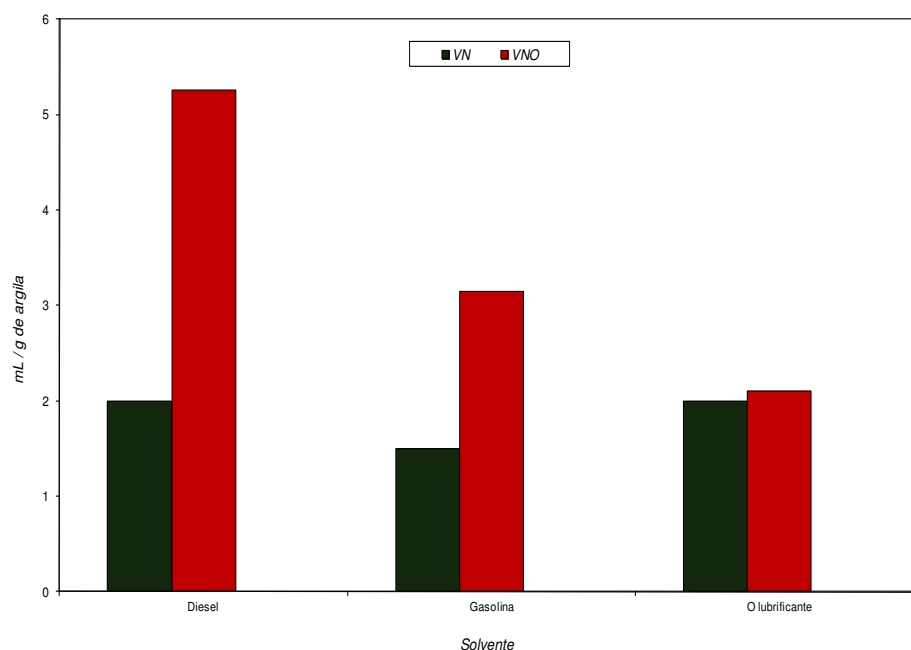


Figura 4.37 Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílico utilizando o tensoativo TA 50

A Figura 4.38 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster para a vermiculita expandida e as vermiculitas expandidas organofílicas com e sem pré-ativação do Na_2CO_3 , tratadas com o tensoativo catiônico praepagem WB.

Pode-se observar que a organovermiculita expandida preparada com o tensoativopraepagen apresentou afinidade com o óleo diesel e com a gasolina, no entanto, não apresentou interação com o óleo lubrificante. Os testes de afinidade com a vermiculita expandida mostraram que o processo de expansão não contribuiu para um melhor desempenho por parte dessa argilomineral modificada, pois os valores encontrados para os inchamentos foram inferiores aos valores observados nos testes de afinidade realizados com essa argilomineral natural.

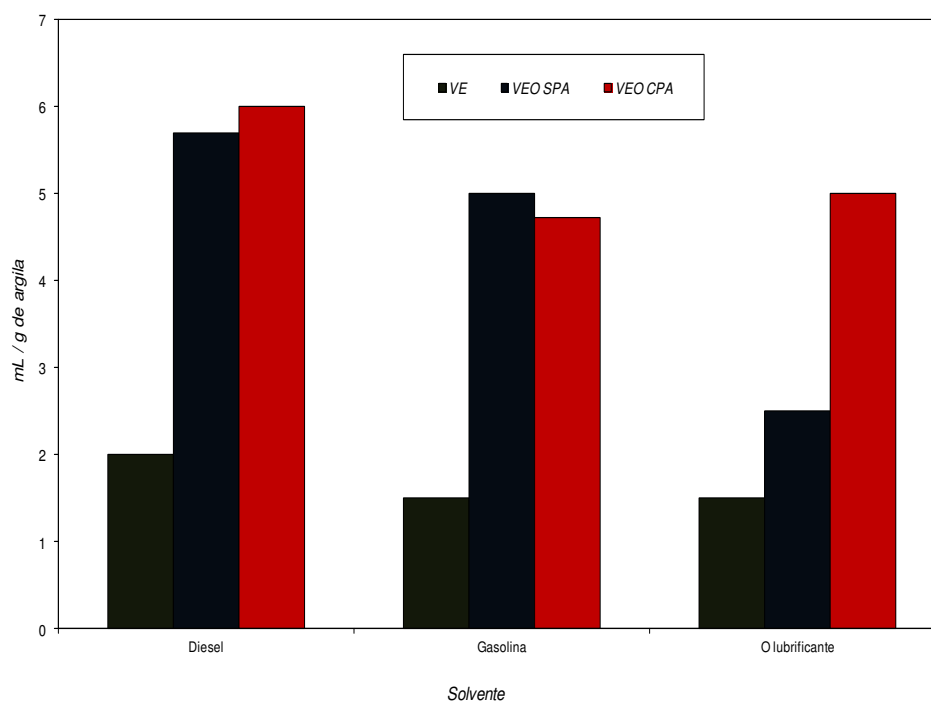


Figura 4.38 Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílica com e sem pré-ativação

A Figura 4.39 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster para a vermiculita expandida organofílica obtida a partir do tensoativo não iônico TA 50.

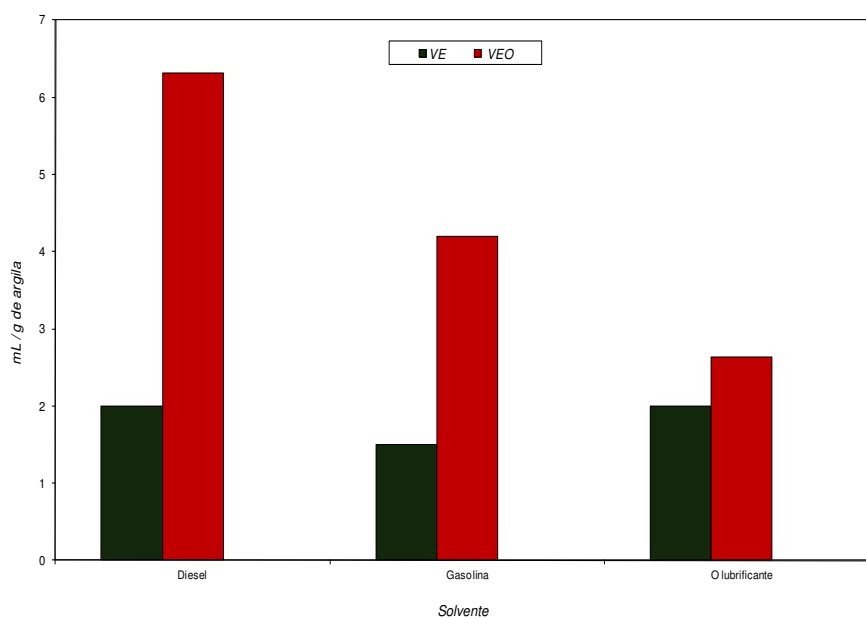


Figura 4.39 Resultados do teste de Inchamento de Foster do argilomineral vermiculita natural e organofílica com e sem pré-ativação

Observa-se que a organovermiculita expandida preparada com o tensoativo não iônico TA 50 apresentou maior afinidade com o óleo diesel, a gasolina, e óleo lubrificante nessa ordem. Sendo que esses resultados são compatíveis com os valores encontrados no teste de afinidade da organovermiculita natural organofilizada com o mesmo tensoativo, no entanto a organovermiculita expandida apresentou melhores valores em termos de afinidade.

4.7 Teste de sorção

Os resultados dos testes de sorção das amostras da vermiculita natural organofilizada (VNO) e da vermiculita pré-ativada e organofilizada (VPAO), ambas utilizando-se o tensoativopraepagen WB e vermiculita natural organofílica utilizando-se o tensoativo TA 50 estão apresentados nas Figuras 4.40. Os resultados apresentados para o teste de sorção das amostras evidenciaram que: a vermiculita natural organofilizada com o tensoativopraepagen absorveu: óleo lubrificante menos que gasolina e gasolina menos que o óleo diesel (óleo lubrificante < Gasolina < óleo diesel); a vermiculita pré-ativada e organofilizada sorveu: óleo lubrificante menos que gasolina e gasolina menos que o óleo diesel (óleo lubrificante < Gasolina < óleo diesel) e a vermiculita natural organofilizada com o tensoativo TA 50 sorveu: óleo lubrificante menos que gasolina e gasolina menos que o óleo diesel (óleo lubrificante < Gasolina < óleo diesel).

Observa-se que todas as amostras, independente do tensoativo utilizado na obtenção das argilominerais organofílicas, apresentaram melhores valores de sorção para o óleo diesel, sendo que a vermiculita pré-ativada com o sal Na_2CO_3 e organofilizada com o praepagen WB apresentou melhores resultados. Segundo Gomes (1988), a adsorção ou interação depende da estrutura e propriedade do meio orgânico, assim como, da natureza dos minerais argilosos e dos seus cátions de troca.

Este teste apresentou conformidade com o teste de inchamento de Foster, no qual os melhores resultados foram alcançados quando da interação entre o óleo diesel e a vermiculita pré-ativada e organofilizada. Esse valor em torno de 9,5 g do material adsorvido/ g do material adsorvente, é um valor bem expressivo, se comparado com valores em torno de no máximo 6,5 g do material adsorvido/ g do material adsorvente, encontrado em pesquisa realizada por PEREIRA (2008), em

que esse utilizou argilominerais esmectitas obtidas organofílicas para a adsorção de orgânicos, e valores em torno de 5,5 g do material adsorvido/ por g do material adsorvente em pesquisas realizadas por SILVEIRA et. al, (2006) que também realizou esse tipo de teste de sorção utilizando a vermiculita organofílica para a adsorção de orgânicos e comprovou a eficiência do método para a realização de testes de sorção de materiais orgânicos. Segundo esse autor o bom desempenho de adsorção da vermiculita organofílica se dá devido a essa possuir sítios provenientes do agente hidrofobizante. Esses sítios são responsáveis pela adsorção imediata por se encontrarem na superfície do mineral.

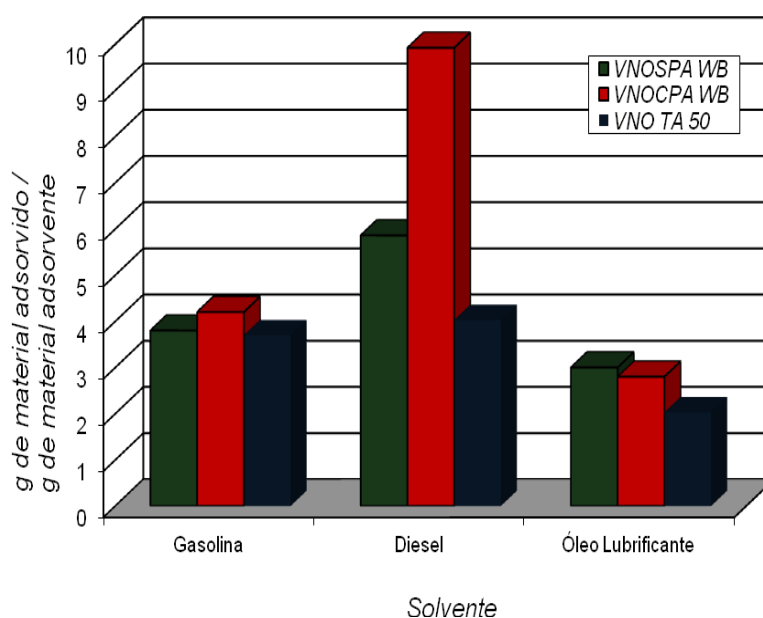


Figura 4.40 Resultados do teste de sorção para a vermiculita natural organofílica sem e com pré ativação, utilizando-se o tensoativopraepagen WB e a vermiculita natural organofílica sem-pré ativação utilizando-se o tensoativo TA 50

Os resultados dos testes de sorção das amostras da vermiculita expandida organofílica sem-pré ativação, vermiculita expandida organofílica com-pré ativação, ambas utilizando-se o tensoativo praepagen WB, e vermiculita expandida organofílica sem pré-ativação utilizando-se o tensoativo TA 50 estão apresentados na Figura 4.41.

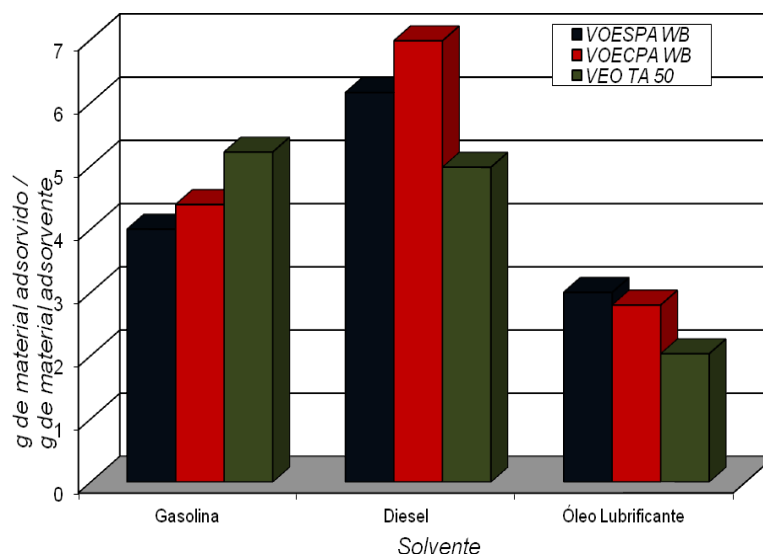


Figura 4.41 Resultados do teste de sorção para a vermiculita expandida organofílica sem e com pré-ativação, utilizando-se o tensoativo praepagen WB e a vermiculita expandida organofílica utilizando-se o tensoativo TA 50.

Os resultados apresentados para o teste de sorção das amostras evidenciaram que:

A vermiculita expandida sem pré-ativação organofilizada com o tensoativopraepagen sorveu: óleo lubrificante menos que diesel e gasolina menos que o óleo diesel (óleo lubrificante < Gasolina < óleo diesel).

A vermiculita expandida com pré-ativação organofilizada com o tensoativopraepagen sorveu: óleo lubrificante menos que gasolina e gasolina menos que o óleo diesel (óleo lubrificante < Gasolina < óleo diesel).

A vermiculita com pré-ativação organofilizada com o tensoativo TA 50 sorveu: óleo lubrificante menos que gasolina e gasolina menos que o óleo diesel (óleo lubrificante < Gasolina < óleo diesel).

O que foi observado tanto na realização dos testes de afinidade (Teste de inchamento de Foster) como também nos testes de sorção é que a maior afinidade e a maior sorção foi observada entre a organovermiculita obtida com o argilomineral vermiculita pré-ativado com o Na_2CO_3 na sua forma natural e organofilizado utilizando-se tensoativo catiônico praepagen WB (que apresentou melhor desempenho em todas as organofilizações) e o óleo diesel (meio orgânico com maior afinidade e que mais adsorvido em termos quantitativos em todos os testes de sorção realizados).

5. Conclusões

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, podemos concluir que:

- ✓ A caracterização do argilomineral natural por EDX e DRX evidenciou que amostra estudada apresentava o argilomineral vermiculita.
- ✓ As análises de Infravermelho da vermiculita natural e sódica mostraram grupos funcionais e tipos de ligações característicos, presentes nesse argilomineral. Na vermiculita organofílica observou-se a presença dos grupos característicos dos tensoativos intercalados.
- ✓ As análises de ATD e ATG, tanto da vermiculita natural como para a vermiculita intercalada com os sais, mostraram picos endotérmicos e exotérmicos característicos de processos de desidratação, desidroxilação e perda de cristalinidade com a formação de uma nova fase mineral, a enstatita.
- ✓ As análises de difração de raios X mostraram a distância interplanar basal característica da vermiculita natural e evidencia-se a intercalação do sal entre as camadas do argilomineral pelo aumento dessa distância interplanar basal e o deslocamento dos picos para menores ângulos.
- ✓ A pré-ativação do argilomineral vermiculita com o carbonato de sódio se faz necessária, já que o melhor desempenho em termos de aumento do espaçamento interplanar basal, apresentado pela vermiculita organofílica se deu com a pré-ativação com esse sal. O aumento do tempo de pré-ativação não significou um melhor desempenho na organofilização do argilomineral vermiculita, sendo que 5 dias de pré-ativação foram suficientes para um bom desempenho de organofilização.

- ✓ Com o aumento das concentrações do tensoativo (praepagen), utilizado para a organofilização da vermiculita, observou-se o aumento da distância interplanar basal, sendo o maior valor alcançado na concentração de 60% desse tensoativo.
- ✓ Para o tensoativo não iônico TA, observou-se o maior aumento d001 para a concentração de 35%, entretanto, ainda foi observado a presença de um pico característico do argilomineral vermiculita.
- ✓ Quanto á microestrutura não foi observado nenhuma alteração na morfologia das partículas após processo de modificação com os sais orgânicos, as argilas organofílicas apresentaram aspecto ligeiramente mais expandido quando comparado com as naturais.
- ✓ O tratamento de piroexpansão não influenciou sobre o processo de organofilização.
- ✓ As organovermiculitas apresentaram maior afinidade com o óleo diesel.

Portanto o processo de organofilização, ao qual o argilomineral vermiculita foi submetido, alterou o caráter naturalmente hidrofílico desse argilomineral para hidrofóbico e organofílico. As modificações ocorridas devido à troca dos cátions inorgânicos por cátions orgânicos e no processo de adsorção promovem espaços interlamelares disponíveis para adsorção de contaminantes orgânicos. A afinidade desse novo produto (a organovermiculita) com orgânicos é promissora e isto possibilitaria seu uso para remediação do problema da contaminação das águas.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

1. Realizar processos de organofilização com outros tensoativos iônicos e não iônicos.
2. Repetir o mesmo procedimento de organofilização para vermiculitas de outras localidades, mas não realizar o tratamento térmico na vermiculita natural.
3. Verificar se o tratamento de purificação para a remoção da matéria orgânica influencia sobre o processo de organofilização.
4. Utilizar a Microscopia Eletrônica de Transmissão como procedimento de averiguar a eficiência do processo de organofilização.

REFERÊNCIAS

ABATE, G., MASINI, J. C. **Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite**, Colloids Surf., v 226, 25–34, 2003.

AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. **Review of Technologies for oil and gas produced water treatment. J. Hazard. Mater.**, v170, 530-55, 2009.

AKÇAY, M.; COLL, J., Interf. Sci. 280: 299, 2004.

ALMEIDA, S. R. K., **Híbridos inorgânico - orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas – Adsorção e Calorimetria**. Dissertação de Mestrado, UFPB, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa – PB, Brasil 2008.

ALTHER, G. R., **Organically modified Clay removes oil from water**. Waste Management, 15(8), 623-628, 1995.

ALVES, A. P. de M., **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas** Tese de doutorado, 122 f. UFPB, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa – PB, Brasil 2009.

AMORIM, C. L. G., **Estudo do Efeito das Interações Água-Argila no Inchamento de Argilominerais através da Difração de Raios X**. Tese de Doutorado, UFRJ, Programa de Pós Graduação em Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro- RJ. 128 p, 2007.

ANDERSON, J. U., **An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter**. Tenth national conference on clays and clay ARAÚJO, S. S., PAIVA, G. P., CARVALHO, L. H., SILVA, S. M. L. Nanocompósitos PP/Bentonita Empregando uma Bentonita de Wyoming Tratada com Três Diferentes Tipos de Sais Quaternário de amônio. **Revista Materiais**, v. 9-4, p. 426-436, 2004.

ASSUNÇÃO, L. M. C., **“Estudo da expansão e caracterização de vermiculitas Nordestinas”**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande. p11, 1985.

AVELINO, M. C., **Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbidas em solução aquosa**.

Dissertação de Mestrado, UFPB, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa – PB, Brasil 2009.

BANAT, F., & AL-ASHED, S., **Biosorption of phenol by chicken feathers. Environmental Engineering and Policy**, 2, 85–90, 2000.

BARBOSA, R.; SOUZA, D. D.; ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A. **Influência da quantidade de sal quaternário de amônio na organofilização de uma argila bentonítica nacional. Revista Eletônica de Materiais e Processos v.5.1 28-35. 2010.**

BARRER, R. M., **Zeolites and Clay Minerals as sorbents and Molecular Sieves**; Academic Press, London, 1978.

BARSHAD, I., **Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions, x-ray analyses, differential thermal curves and water content. Am. Mineralogist** 33, 655-578, 1948.

BEALL, G.W., GOSS, M. **Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. Appl. Clay Sci.** 27, 179–186, 2004.

BENTO, D. M., **Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS.** Dissertação de Mestrado, UFRG, Curso de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica. Rio Grande- RS, Brasil 2005.

BERGAYA, F., THENG, B.K.G. & LAGALY, G. **Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science**, 2006.

BERGMANN, K., e O'KONSKI, C. T., *J. Phys. Chem.* 67, 2169. 1963.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S., **Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, Adv. Colloid Interface Sci.** v 140, 114, 2008.

BÍCEGO, M. C., **Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho.** Ed Resenha Tributária. São Paulo. 156p. 1988.

BIGHAM, J. M., BHATTI, T. M., VUORINEN, A. e TUOVINEN, O. H. **Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. Hydrometallurgy**, 59, p. 301-309, 2001.

BORSATO, D.; MOREIRA, I. & GALÃO, O. F. - **“Detergentes Naturais e Sintéticos: um guia técnico”**, 2º edição revisada, Editora da Universidade Estadual de Londrina, 2004.

BOUCHET A., MEUNIER A., SARDINI P. **Minéreux argileux - Structures cristallines - Identification par diffraction de rayons X**. Elf éditions, 136p. 2000
BOURGET, S. J. and TANNER, C. B. **Removal of organic matter with sodium hypobromite for particle-size analysis of soils**: *Canad. J. Agr. Sci.*, v. 33, Pp579—585. 1953.

BRAGA, R. M., **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal-RN, Brasil 2008.

BRIGATTI, M.F., GALAN, E., THENG, B.K.G., Structures and mineralogy of clay minerals *Handbook of Clay Science.*, Elsevier, Amsterdam, v 1, 35–44., 2006.

ČAPKOVÁ, P., SCHENK, H., **Host–guest complementarity and crystal packing of intercalated layered structures**. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* v 47, 1–10. 2003.

COUDERC, P., and DOUILLET, P., **Les vermiculites industrielles: exfoliation, caractéristiques mineralogiques et chimiques.**, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, v 99, 51-59. 1973.

CURBELO, F. D. da S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal – RN, Brasil 2002.

DABROWSKI, A. **Adsorption-from theory to practice**. *Advances in colloid and interface science*, v. 93, p. 135-224, 2001

DAÍ, R.L., GANG, Y. Z. GU, X. Z., **Sorption of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl) ethane(DDT) by clays and organoclays**. *Environ Geochem Health* 30:479–488, 2008.

DARYN, S.; W. THOMAS, R. K., **The Intercalation of a Vermiculite by Cationic Surfactants and Its Subsequent Swelling with Organic Solvents**. *Journal of Colloid and Interface Science*, V 255, 2, 303-311 2002.

DE LA CALLE, C & SUQUET, H.; **Vermiculites**. In **Reviews in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)**, v 19, cap 12, S. W. Bailey (ed). Mineralogical Society of America, Washington, 725 p, 1988.

DIAZ VALENZUELA, F.R. Obtenção de argilas esmectitas organofílicas partindo-se de argilas de Vitória da Conquista, BA **Anais do 43º Cong. Brás. Cerâm.**, Florianópolis, SC, 1994.

DOMÈNECH, X., PERAL, J., **Química Ambiental de sistemas terrestres**, Reverté, 2006.

ESPÍNOLA J. G. P. **Tg and DSC as tools for confirming hybrid vermiculites derived from intercalation**. J. Therm. Anal. Cal, v. 87, p. 783, 2007.

FELLENBERG, G., **Introdução aos Problemas de Poluição Ambiental**, Ed. Pedagógica e Universitária Ltda; São Paulo, 1980.

FERREIRA, H. S., MENEZES, R. R., FERREIRA, H. S., MARTINS, A. B., NEVES, G. A., e FERREIRA, H. C., **Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos**, Cerâmica v 54, 77-85, 2008.

FONSECA, M G. DA M, WANDERLEY A F., SILVA O.G.DA., ARAKAKI L. N. H. **Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution** Journal of Colloid and Interface Science v 285 50–55 , 2003.

FRANÇA, S.C.A. e LUZ A.B., **utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo**. Comunicação Técnica elaborado para Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Extrativa em Recife – Pernambuco, no período 26 a 29 de Metalurgia novembro de 2002.

FREEDMAN. B., **Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses**. 2 nd ed. San Diego, California, 1995.

FREITAS V. P. Disponível em: www.cjf.jus.br/revista/numero3/artigo02.htm. de ISeminário sobre "**Questões Vigentes de Direito Ambiental**", Centro de Estudos Judiciários do Conselho da Justiça Federal, nos dias 13 e 14 de outubro de 1997.

FROEHNER S., MARTINS, R.F.; FURUKAWA. W.; ERRERA, M.R.; **Water Remediation by Adsorption of Phenol onto Hydrophobic Modified Clay**, Water Air Soil Pollut v 199, 107–113, 2008.

FROEHNER, S., FURUKAWA, W., MACENO, M., DA LUZ, E. CARDOSO. **Water Remediation by Columns Filled with Micelle–Vermiculite Systems**, Water Air Soil Pollut v 202, 161–168, 2009.

FROEHNER, S.; MACHADO K. S.; FALCÃO F, **Adsorption of Dibenzothiophene by Vermiculite in Hydrophobic Form, Impregnated with Copper Ions and in Natural Form**. Water Air Soil Pollut. 209:357–363, 2010.

Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties. European Polymer Journal, v.40, p. 27-36, 2004.

GREGG AND SING., **"Adsorption, Surface Area and Porosity"**. New York: Academic Press, 1982.

GRIM, R. E., **Clay Mineralogy**, McGraw Hill, 1a Ed., N.York 1968.

GRUNER, J.W., **Structure of Vermiculite and their Collapse by dehydration**, *Am. J. Sci.*, n. 19 p. 507, 1934.

GUARINO, A. W. S. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de argilas brasileiras ácidas e intercaladas com cátions metálicos**. tese (Doutorado em ciências) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 201 p, 1999.

GUERASIMOV, Y. A., DREVING, ERIOMIN, V., KISELIOV, E., A., LEBEDEV, V., PANCHENKOV, G., SHLIGUIN, A., **Curso de Química Física**. 2ª Edição, Moscou: Editorial Mir, V. 1, Capítulo XVI, pág. 441-466, 1977.

HARO, M. C. J. de.; PÉREZ MAQUEDA L. A.; STEPKOWSKA, E. T.; MARTÍNEZ, J. M.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L., **The influence of exchangeable cation on thermal behaviour of ground vermiculite**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, V 71, 761–771, 2003.

HENDRICKS, S.B., e JEFFERSON, M.E., *Estrutura de vermiculites and mixed vermiculite-clorites.. Am Mineralogist*, v 23, 851-862, 1938.

HIDMAM, J.R. “ **Vermiculite**”.In: **Industrial Minerals and Rocks**, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p 1103-1111.; 1994.

HOMEM, E. M., **Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado**; Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química/ UNICAMP, Campinas- SP, 112p; 2001.

IBRAHIM, M. A., LEE, B. G., PARK, N. G., PUGH, J. R., EBERL, D. D., , FRANK, A. J. *Synthesis of New Oligothiophene Derivatives and Their Intercalation Compounds: Orientation Effects*. **Synthetic Metals**, v. 105, 35-42, 1999.

JIANFENG, M., LIZHONG, Z., **Removal of phenols from water accompanied with synthesis of organobentonite in one-step process**. *Chemosphere*, v,68, n,10,p.1883-1888, 2007.

JOSÉ, C. V., **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas preparadas em laboratório para adsorção de compostos fenólicos visando seu uso no controle ambiental de poluentes industriais**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.

JUSTO, A., MAQUEDA, C. and PÉREZ RODRIGUEZ, J.L. **Estudio Químico de Vermiculitas de Andalucía y Badajoz**. *Boletín Sociedad Española de Mineralogía*, **9**, 123–129. 1989.

KARAPANAGIOTI, H.K. SABATINI, D.A; BOWMAN, R.S., Water Res. V 39, 699-709, 2005.

KAZANTEC,W.P.Structure of vermiculite.Men.Soc.Russe.Mineral.Ser.v 2,63, 1934.

KEHAL, M.; REINERT, L., DUCLAUX, L., **Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H₂O₂ reaction and/or sonication.** Applied Clay Science 48, 561–568, 2010.

KENNISH, M.J., **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects.** CRC Press, Inc. Florida, p. 133-181. 1996.

KOH, S-M, DIXON, J.B., **Preparation and application of organo-minerals as sobents of phenol, benzene and toluene,** Applied Clay Science,18,111-122,2001.

LABA, D. **Rheological properties of cosmetics and toiletries.** 1st ed. New York: Marcel Deker; 1993.

LAGALY, G., **Clay organic interactions: problems and recent results.** In: Proceeding international clay conference Denver, (L.G. Schultz, H. van Olphen, and F.A Mumpton, eds). The Clay Minerals Society,Bloomington, pp 343-351,1985.

LAGALY, G., **Pesticide-clay interactions and formulations.** Applied Clay Science v 18 205-209 -2001.

LAGO, R.M.; TRISTÃO, J. C.; OLIVEIRA, A. A. da S.; ROSMANINHO, M.G.; ARDISSON, J.D., **Argilas hidrofobizadas e processo de hidrofobização para produção de adsorventes de contaminantes orgânicos** PI0802814-1 A2/ Data da publicação : 03/11/2010

LAUBIER, L. **Diversidade da Maré Negra,** por Lucien Laubier, Scientific American Brasil, edição 39 - Agosto 2005.

LEE, S.Y. KIM, S.J, CHUNG, S.Y. JEONG, C.H., Chemosphere. v 55, 781–785, 2004..

LINS, F. A. F. e LUZ, A. B. DA., **Vermiculita.** Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações - Rio de Janeiro: CETEM/ MCT, p. 677, 2005.

MACHADO, L. C. R., **Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas.** 150p. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) Departamento de Geologia – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2000.

MADEJOVÁ, J., Comparative FT-IR study os structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta part A** 1397-1406, 1998.

MAJDAN, M.; MARYUK, O.; PIKUS, S. OLSZEWSKA, E.; KWIATKOWSKI, R.; SKRZYPEK, H., **Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite**. Journal of Molecular Structure. 740, 203-211, 2005.

MARCOS e RODRÍGUEZ, **Expansion behaviour of commercial vermiculites at 1000 °C**, Applied Clay Science, v 48, 492–498 , 2009.

MARCOS, C., ARANGO, Y.C, RODRIGUEZ, I., **X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites**. Applied Clay Science V 42 368–378, 2009.

MARTINS, J., FERNANDES, R., **Hydrophobic expanded vermiculite as a cleaning agent for contaminated waters**, vol. 26, nº9-11, Great Britain, Water Science Technology, pág. 2297-2299, 1992.

MARTINS, J., **Vermiculita é transformada em mineral hidrofóbico**, por Mara Figueira, Ciência Hoje, Jornal do Brasil, Rio de Janeiro – RJ, 09/08/00.

MARTYNKOVÁ, S.G; VALÁSKOVÁ.M; CAPKOVÁ, P; MATEJKA, V. **Structural Ordering of Organovermiculite: Experimentes and modeling**, Journal of Colloid and Interface Science v 313, 281–287, 2007.

MATHIESON, A.M., **Mg-vermiculite - A refinement and re-examination of the crystal structure of the 14.36-a phase**. American Mineralogist. V. 43 P: 216-227 1958.

MENEZES, R. R., ÁVILA JÚNIOR, M. M., SANTANA, L. N. L., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., **Comportamento de expansão de argilas betoníticas organofílicas do estado da Paraíba**. Revista Cerâmica. V 54, 330 - p152-159. 2008.

MESYATS, S.P. et al., **Manufacture of sorbent for petroleum products**. Academy of Sciences, USSR. SU 1438836.1988.

MIDGLEY, H.G., and MIDGLEY, C.M., **The mineralogy of some commercial vermiculites**, Clay Min. Bull., 4 142-150, 1960.

MONCADA, E., QUIJADA, R., RETUERT, J. **Nanocomposites Prepared by Sol-Gel Method Used in the Formation of Nanocomposites**. Proceedings of the 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium, Budapest, Hungary, 13-16 September 2005.

MOUZDAHIR, Y. E., ELMCHAOURI, A., MAHBOUB, R., GIL, A., Korili, S. A, **Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions on a Moroccan Clay.** J. Chem. Eng. V52, 1621-1625 2007.

MUROMTSEV, V.A., ZOLOTUKHINA, N.M, A.K MAMINA., **X-ray, IR-ectroscopic, and chemical analysis of products of reaction between vermiculite and hydrogen peroxide solution.** Inorg. Mater. V 26, 868–871, 1990.

MYSORE, D., VIRARAGHAVAN, T., JIN, Y.C **Treatment of oily waters using vermiculite.**, Water Research, v 39, 2643-2653, 2005.

NETO, T.,E.; NETO, T. A., Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado Quím. Nova v 32 n 3 São Paulo 2009.

NEUMANN, M. G.; et. al.; **Interação entre corantes e argilas em suspensão aquosa**, Química Nova v 23, 818, 2000.

OLIVEIRA, M. F. D., **Estudo da modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo.** Dissertação de Mestrado. Natal, 2009.

OLIVEIRA, J. M. DE, MEI, LUCIA H. I. **Surfactantes Reativos Não-iônicos em Polimerização em Emulsão de Látices de Acetato de Vinila - Vinil Neodecanoato: Influência nas Propriedades de Barreira à Água**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 1, p. 22-30, 2009.

OLPHEN, H.V., **Na Introduction to Clay Colloid Chemistry**, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, EUA v 65 1977.

OSMAN, M. A., **Organo-vermiculites: synthesis, structure and properties. Platelike nanoparticles with high aspect ratio** J. Mater. Chem., , 16, 3007–3013 3007, 2006.

PAIVA, DE L.B., MORALES A.R., DÍAZ, F.R.V., **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** Revista Cerâmica. V 54, 330- p213-226, 2008.

PENA, R. S., NEVES, R.F., SOFFIATTI, I.H.B, KACHAN, G.C., **Adsorção do cátion cádmio(II) em solução aquosa por uma alumina ativada termicamente**, Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1-10, 2001.

PEREIRA, K. R. DE O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**, Tese de Doutorado, São Paulo – SP 2008.

PEREIRA, K.R.O. de; RODRIGUES, M.G.F.; VALENZUELA-DIAZ, F.R., **Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos**. Revista Eletrônica de materiais e processos, v2, p. 1-8, 2007.

PÉREZ- MAQUEDA, L. A., BALEK, V.; POYATO J.; PÉREZ-RODRÍQUEZ, J. L.; ŠUBRT J. , et al., **Study of natural and ion exchanged vermiculite by emanation thermal analysis, TG, DTA and XRD**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry V 71, N 3, 715-726, 2003.

PÉREZ-RODRIGUEZ, J.L., MORILLO, E., HERMOSÍN, M.C., **Interaction of chlordimeform with a vermiculite-decylammonium complex in aqueous and butanol solutions**. Miner.petr.Acta,29 A:155-162.1985.

PINTO, C. H. C., **Vermiculita Hidrofobizada como agente adsorvente de óleo em águas**, Dissertação de Mestrado, PPGEQ - UFRN, Natal, RN, Brasil,1994.

PINTO, C. H. C.; GUBULIN, J. C., **Sorção de íons cobre (II) e Zinco (II) em vermiculita**. In XXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2001. Anais do XXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São João Del Rei, Mg –

PINTO, C.H.C. MELO. D.M.A. MELO, M.A.F. **Carnauba Wax Used as na Hydrophobic Agent for Expanded Vermiculite**. Brazilian Journal of Chemical Engineering. São Paulo,v 15, n.1, mar. 1998.,< In:http:// www.scielo.br, Acesso em 24 de Janeiro de 2011.

PLACHÁ D.MARTYNKOVA G. S., RUMMELIB M. H “**Variations in the sorptive properties of organovermiculites modified with hexadecyltrimethylammonium and hexadecylpyridinium cations**”. Journal of Scientific Conference Proceedings Vol. 2, 36–41, 2010.

PLACHÁ, D.MARTYNKOVA G. S., RUMMELIB M. H “**Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene**”. Journal of Colloid and Interface Science. v 327, 341–347, 2008.

POZSGAY, A.; FRÁTER, T.; SZÁZDI, L.; MÜLLER, P.; SAJÓ, I.; PUKANSZKY, B. RAPOSO C. M. O, HANKEN, L. B. R., SILVA, P. S. **Tratamento de purificação de vermiculita piro-expandida, Caracterização por espectroscopia no infravermelho e difração de raios X**. Anais do CBE CiMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais Porto de Galinhas- PE – Brasil.,de 24 á 28 de Novembro de 2008.

RODRIGUES, A. W. B., **Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno**, Tese de Doutorado, PPGCEM-UFCG, Campina Grande,PB, Brasil, 2009.

RODRIGUES, S. C. G., **Preparação e caracterização de argilas organofílicas em escala de laboratório, visando seu uso em sistema de separação emulsão óleo/água**, Dissertação de Mestrado, PPGEQ- UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2009.

ROSENBERG, J. P., **Vermiculitas brasileiras e usos industriais**. Cerâmica, v 15, p.195-208, 1969.

RUBIO, J. , TESSELE, F., **Processos para o tratamento de efluentes na mineração**. In: LUZ, A.B. et al. (Ed.). Tratamento de minérios. Rio de Janeiro: CETEM p.639-700. , 2002.

RUTHVEN, D. M. **principles of Adsorption and Processes**, Encyclopedia of Chemical of Chemical Thechnology, Kirk- Othmer, 4th Ed., Jhon Wiley & Sons, New Tork, 1984.

SANJOMBI, B. A., Estudo do aproveitamento da vermiculita de rejeitos de flotação. Dissertação de Mestrado, PPGEQ- UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil, 2009.
SANTOS, A. C. V. e MASINI, J. C. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. Applied Clay Science v 1, 2007.

SENG, G.; XU, S. BOYD, S., **Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays**. Wat. Res. Vol.30, n.6, p. 1483-1489, 1996.

SHANNON, M. A.; SEMIAT, R., **Advancing Materials and Technologies for Water Purification**. MRS Bulletin MRS Bulletin v 33, 9-15 January 2008.
SHEINTUCH, M., MATATOV-MEYTAL, Y.I., **Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon**. Catal. Today v 53.1, 73–80. 1999.

SHENG, G.Y.; BOYD. S.A. **Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Catrimethylphenylammonium- smectites**. Clay and Clay Minerals.v46, n.1.p 10-17, 1998.

SHINZATO, M. C.; HYPOLITO, R.; VALARELLI, J. V., **Utilização de vermiculita na retenção de íons metálicos**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v 71 , 399-407, 1999.

SILVA Jr., U. G. da; MELO, M. A. de F., SILVA, A. F. da and Farias, R. F. de.. **Adsorption of Crude Oil on Anhydrous and Hydrophobized Vermiculite**. Journal of Colloid and Interface Science. v 260, 302-304, 2003.

SILVA JUNIOR, U. G.; Laís Alves, B. S.; CAVALCATI, A. M. **Estudo comparativo de modificações efetuadas em vermiculita para aumentar o seu poder de**

adsorção.. In: I Congresso Norte-Nordeste de Química, 2007, Natal. I Congresso Norte-Nordeste de Química. Natal-RN : CD-Rom, 2007.

SILVA, A. A. **Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água**, Dissertação de Mestrado, PPGEQ - UFCG, Campina - Grande, PB, Brasil, 2005.

SILVA, A. C. M, **Recuperação de óleos isolantes por adsorção**, Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal – RN, Brasil, 2000.

SILVA, A.L **Estudo da Microflotação de Vermiculita Empregando-se Como Coletores Diferentes Tipos de Surfatantes**. Disertação de Mestrado, PPGEQ - UFCG, Campina - Grande, PB, Brasil, 2006.

SILVEIRA, D.M.; MARTINS, J.;MELO. T.M.S.; GIL.L.F. **Avaliação da capacidade de adsorção de vermiculita hidrofóbica em contato direto com óleo**.REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 59(3): 329-333, jul.set. 2006.

SILVERTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; IEMLE, D.J., **Identificação de compostos orgânicos**. 7.ed. New York: LTC, 2007.

SLADE, P.G., GATES, W.P., **The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges**. Applied Clay Science v 25, 93–101, 2004.

SMALLEY, M. V.; JINNAI, H.; HASHIMOTO, T.; KOIZUMI, S., **The effect of added polymers on n-butylammonium vermiculite swelling**. Clays and Clay Minerals, v 45, No 5, 745-760, 1997.

SOUSA, L. J. de., **Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação**. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro. Recursos Regionais e Meio Ambiente. Universidade Federal de Campina Grande- PB, 2009.
SOUZA SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas**, Editora Edgard Blücher, vol. 2, p. 609, São Paulo, 1989.

SOUZA SANTOS, P.; NAVAJAS, R., **Estudos sobre a piroexpansão de vermiculitas brasileiras**. Cerâmica,v 27, 423-449, 1981.

SOUZA SANTOS, P.; VIEIRA COELHO, A. C., **Argilas como catalisadores industriais**-uma revisão- 1ª parte- Revista Brasileira de Eng.Química, v 11, 35-34 1988.

SOUZA, J. R., MELO M. A.; DANTAS M. J. ARAÚJO MELO D. M., **“Clarificação de efluentes da Indústria Têxtil utilizando vermiculita ativada como**

adsorvente: Estudo cinético e termodinâmico”, Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção v 1, 365, 2000.

STAND METHODS OF TESTING SORBENT PERFORMANCE OF ADSORBENTS- DESIGNATION; astm f7 26-99.

STAND METHODS OF TESTING SORBENT PERFORMANCE OF ADSORBENTS- DESIGNATION; astm f7 16-82.

SUMÁRIO MINERAL, DNPM (Departamento Nacional da Produção Mineral), Brasília - DF, 2008.

SYMONS, M. W. **Method of Preparing Exfoliated Vermiculite For The Manufacture of a Finished Product**. US Patent v 6,107; 2002.

THE VERMICULITE ASSOCIATION. Disponível em: [www. vermiculite.org](http://www.vermiculite.org). 2002. Acesso em fevereiro de 2010.

TIBURTIUS, E. R. L; ZAMORA, P. P; LEAL; E. S., **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. Quím. Nova v.27 n. 3 São Paulo 2004.

UGARTE, J. F.O, FRANÇA, S.C.A, ARRUDA, G.M. **Vermiculite utilization on the treatmente of water Contaminate whith organic compounds**. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering. Artigo nº 977 nos Proceedings, em CD-Rom. Rio de Janeiro, 2005.

VALDIVIEZO, E. V.; SOUZA, M. M.; LEITÃO, T. J. V.; GUERRA, E. A. **Caracterização e esfoliação térmica de vermiculitas dos estados da Paraíba e do Piauí**. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.1, Recife, Brasil, p.562-569, 2002.

VALDIVIEZO, E.V., MONTES, S. e SILVA, S.S. **Remoção de metais pesados empregando-se como adsorventes: vermiculita natural e modificada**. In: Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, Rio Grande do Norte. Anais do Congresso, v. 1, p. 664-671, 2005.

VALENZUELA DIAZ, F. R .,Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio “ARQUAD 2HT-75”. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC, 2 a 5 de junho de 1999.

VALENZUELA-DIAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação de argila organofílica destinada à utilização de adsorvente de derivados de petróleo**. In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 158, 2008.

VASCONCELOS, P. N. M. de. **Estudo da remoção de metal pesado (Zinco) de efluente sintético utilizando argilas nacionais.** 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2008.

VIEN, L. D., et al. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Identification of Organic Compounds.** 1.^a New York Boston: Academic Press, 1991.

WALKER, G. F., **The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite.** Clays Clay Miner v.4;101-115, 1956.

WALKER, G. F., **Vermiculites In Soil components-Inorganic components,** vol 2, cap 6, Gieseking, J. E. (ed). Springer-Verlag, New York, 670p 1975.

WANDERLEY, A. F., **Vermiculitas reestruturadas por tratamento ácido como suportes para silanos, aminas alifáticas e aromáticas para fins adsorptivos.** Tese de doutorado, UFPB, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa – PB, Brasil 2009.

WANG L., ZHAOYANG, C. WANG, X., YAN S., WANG J., FAN Y. **Preparations of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: A comparative study** Applied Clay Science 51, 151–157, 2011.
WILLIAMS-DARYN S. and R. K. THOMAS. **The Intercalation of a Vermiculite by Cationic Surfactants and Its Subsequent Swelling with Organic Solvents.** Journal of Colloid and Interface Science. 255, 303–311., 2002.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. **Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide.** Spectrochimica Acta Part A, v. 61, p. 515-525, 2004.

XU, J. et al., **Preparation of poly (propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation.** European Polymer Journal. 41, 881–888, 2005.

YARIV, S. e CROSS, H., **Organo-Clay Complexes & Interactions,** New York: Marcel Dekker, 2002.

YARIV, S.; MICHAELIAN, K. H.; YARIV, S.; CROSS, H., **Organo-Clay Complexes and Interactions,** Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 1–38, 2002.

YOUNG H. N. Jr RAY W. HANN Jr., **Métodos de remoção do óleo das águas,** Journal of Colloid and Interface Science. 211,, 304–311, 2005.

YOUNG. Jr. H. N., HANN Jr. R. W., **Prevention, Abatement and control of Pollution from Ships**, Journal of Colloid and Interface Science 256, 314–324, 2005.

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, 499–507, 2010.