



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA SORÇÃO DE TENSOATIVOS ORGÂNICOS EM
ARGILAS BENTONÍICAS**

DARCIELY LINDALVA DA SILVA

João Pessoa – PB – Brasil

Agosto-2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA SORÇÃO DE TENSOATIVOS ORGÂNICOS EM ARGILAS
BENTONÍICAS**

DARCIELY LINDALVA DA SILVA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

João Pessoa – PB

Agosto – 2013

S586e Silva, Darciely Lindalva da.
Estudo da sorção de tensoativos orgânicos em argilas bentoníticas / Darciely Lindalva da Silva.-- João Pessoa, 2013. 120f.
Orientador: Heber Sivini Ferreira
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT
1. Engenharia de materiais. 2. Argila organofílica.
3. Tensoativo. 4. Sorção.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA SORÇÃO DE TENSOATIVOS ORGÂNICOS EM ARGILAS
BENTONÍICAS**

de autoria de

DARCIELY LINDALVA DA SILVA

submetida à apreciação da banca examinadora do Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais –
PPCEM, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito
parcial para a obtenção do título de

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Avaliada e aprovada em 28 de Agosto de 2013 pela banca
examinadora composta por:



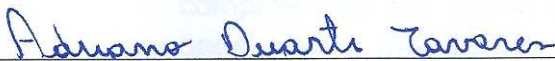
PROF. DR. HEBER SIVINI FERREIRA

UFPB/PPCEM, Presidente, Orientador



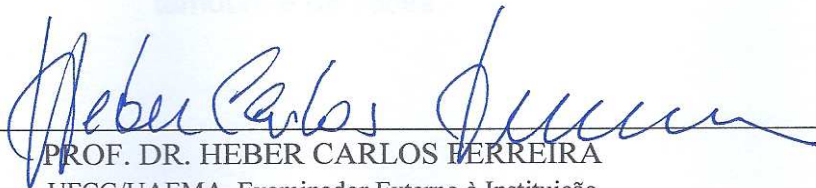
PROF. DR. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA

UFPB/PPCEM, Examinador Interno



PROF. DR. ADRIANO DUARTE TAVARES

UFPB/DEQ, Examinador Externo ao Programa



PROF. DR. HEBER CARLOS FERREIRA

UFCG/UAEMA, Examinador Externo à Instituição

DEDICATORIA

À Deus, pois sem Ele não teria se quer chegado onde cheguei, e muito menos alcançado tantas vitórias, a eles que são minha base, meu alicerce, minha família: minha mãe Genilda, meu pai Antonio e minha irmã Danieli, por tamanha compreensão em tantos momentos de ausência, onde vocês me davam tanto amor, carinho e motivação, obrigada por caminharem ao meu lado, mais uma vitória é conquistada e essa também é de vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço e louvo ao supremo tesouro de minha vida, meu Deus, Pai onipotente, por primordialmente ter me concedido o maior dos dons A VIDA, por está sempre me guiando nesse caminho chamado VIDA, me mostrando sempre que teus planos vão sempre além dos que eu quero pra mim. Obrigada Senhor por todas as vezes que enxugastes as lágrimas do meu rosto e aquelas que não escorriam pelo meu rosto e sim se escondiam em meu coração. Não tenho palavras para agradecer as inúmeras vezes que me acolhestes em teu Sagrado Coração e me fizeste renovar minhas forças com o teu imenso amor.

A Mãezinha (Nossa Senhora) por está sempre passando na frente e intercedendo para que tudo desse certo, obrigada mãezinha por me cobrir com seu Santo Manto em todos os momentos.

À minha família em especial a eles que são meu alicerce, a minha mãe Genilda, ao meu pai Antonio, por sempre estarem sempre me mostrando os valores da vida, e me ensinando que sonhos podem sim ser concretizados, agradeço também a minha Irmã Danieli que muitas vezes deixou de fazer algo para me ajudar nas correções e sempre está me dando forças, dizendo que tudo daria certo. Se hoje estou onde estou o mérito não é apenas meu, mas de vocês também, pelos exemplos de determinação, força e fé que sempre mostraram, e mais que tudo pelo carinho, amor, momentos de alegrias que me proporcionaram e pela paciência que tiveram comigo nos momentos que não pude dá a atenção que vocês mereciam.

Ao professor e orientador Heber pela orientação, melhor dizendo, pelo grande exemplo de orientador, que com tamanha sabedoria me conduziu esses dois anos, não esqueço o dia que cheguei à sua sala para perguntar se o senhor podia me orientar, obrigada por ter me aceitado como sua orientanda, aprendi muitas coisas, as quais levarei como exemplo em minha vida, obrigada também pela paciência e compreensão.

A elas que sempre estavam me fazendo rir com suas conversas quando batia aquele desespero: Eclésia, Jessika, Erika, Débora, Marilene, Jaqueline,

Iolanda, Penha e Valéria. Algumas amigas, outras amigasirmãs, irmãs em Cristo e também anjos que Deus colocou para me ajudar nos últimos momentos, a vocês deixo meus sinceros agradecimentos.

Obrigada aos colegas do laboratório: Suylan, Isabela, Kaio e claro Amanda minha companheira na pesquisa, pessoa que compartilhei tantos dias e alguns pedacinhos de noite.

Ao LSR, professores e alunos do programa de pós-graduação em engenharia de materiais que contribuíram para minha formação.

Ao Laboratório de Caracterização da UFCG pelo espaço concedido para realização de algumas análises.

É difícil expressar meus agradecimentos nesse momento onde a emoção é grande, talvez as palavras citadas foram poucas quando comparadas com a gratidão que habita em meu peito, mas hoje e sempre sou grata à Deus pela família, amigos e pessoas que Ele colocou em minha vida, pois tenho certeza que ele tem uma grande propósito na minha vida e na de todos. Uma certeza maior habita em mim, que Deus não erra, nunca erra! Ele só nos dá aquilo que merecemos e somos capazes de realizar, quando um sonho é da vontade de Deus ele se concretiza e a vitória é certa, basta crer, orar e confiar porque tudo tem seu tempo e hora certa. IMENSAMENTE GRATA SOU!

EPÍGRAFE

*“O dom da fala foi concedido aos homens
não para que eles enganassem uns aos
outros, mas sim para que expressassem
seus pensamentos uns aos outros.”*

(Santo Agostinho)

*Sei que os que confiam no Senhor
Revigoram suas forças, suas forças se renovam
Posso até cair ou vacilar, mas consigo levantar*

Pois recebo d'Ele asas

E como águia, me preparo pra voar...

Eu posso ir muito além de onde estou

Vou nas asas do Senhor

O Teu amor é o que me conduz

Posso voar e subir sem me cansar

Ir pra frente sem me fatigar

Vou com asas, como águia

Pois confio no Senhor!

Que me dá forças pra ser um vencedor

Nas asas do Senhor

Vou voar!

Voar!

(Celina Borges)

Título: Estudo da sorção de tensoativos em argilas bentoníticas

Autora: Darciely Lindalva da Silva

Orientador: Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

RESUMO

Atualmente são crescentes os estudos sobre as argilas bentoníticas que são modificadas organicamente. Sendo o método que envolve a adição de tensoativos (sufactantes) iônicos ou não iônicos o mais estudado na síntese de argilas organofílicas, desta forma a síntese pode ser realizada de duas formas: por troca de íons (reação química de dupla troca), e íon-dípolo (moléculas orgânicas são adsorvidas na superfície da argila). Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar a sorção/troca catiônica de tensoativos iônicos e não iônicos na superfície das argilas bentoníticas tornando-as organofílicas. No processo de organofilização foram utilizadas duas argilas bentoníticas industrializadas, a Bentongel e a Brasgel PA que tiveram suas concentrações variadas de 3,16-7,16% em peso da argila. Foi utilizado para organofilização um tensoativo não-iônico a amina etoxilada de grau 5 TA 50, onde sua concentração varou de 40-60 g/100g. Após organofilizadas as argilas foram filtradas, secas em estufa por 48h e passadas em peneira ABNT nº 200, para assim serem caracterizadas. As isotermas de sorção foram construídas através dos dados de termogravimetria (TG), e ajustadas ao modelo linear e de Freundlich. A partir das isotermas foi possível inferir que o mecanismo envolvido na sorção é a adsorção cooperativa e adsorção em multicamadas, sendo o tipo de argila, o tipo de tensoativo e a viscosidade do meio, variáveis influenciáveis na sorção. De acordo com os resultados foi possível inferir que as argilas com maiores capacidade de sorção foram a Bentongel e Brasgel de concentração 3,16% quando organofilizada com o WB, a Bentongel de concentração 7,16% quando organofilizada com o TA 50 e a Brasgel de concentração 3,16% quando organofilizada com o TA 50.

Palavras-chave: Argila organofílica, tensoativo, sorção.

Title: Study of organic surfactant sorption in bentonite clays

Author: Darciely Lindalva da Silva

Supervisor: Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

ABSTRACT

Currently there are increasing studies on bentonite clays are organically modified. Since the method involves the addition of surfactants (sufactantes) ionic or nonionic most studied in the synthesis of organoclays, so that the synthesis can be performed in two ways: by ion exchange (the chemical reaction of double exchange) and ion -dipole (organic molecules are adsorbed on the surface of clay). Thus, the present work aims to study the sorption / cation exchange of ionic and nonionic surfactants on the surface of bentonite clays making them organophilic. In the process of organophilization bentonite clays have used two industrialized Brasgel PA and the Bentongel that their concentrations were varied from 3.16 to 7.16% by weight of clay. Was used to organophilization one nonionic surfactant amine ethoxylate grade 5 TA 50, where its concentration pierced 40-60 g/100g. After organophilized clays were filtered, dried in an oven for 48 hours and passed in ABNT No. 200, to be well characterized. The sorption isotherms were constructed using data from thermogravimetry (TG), and adjusted to the linear model and Freundlich. From the isotherms was possible to infer the mechanism involved in the sorption is adsorption and cooperative multilayer adsorption, and the type of clay, the type of surfactant and the viscosity of the medium, variables influenced sorption. According to the results, it was possible to infer that clays with higher sorption capacity were Bentongel and Brasgel concentration of 3.16% when the WB organophilized the Bentogel concentration of 7.16% organophilized when the MT 50 and the Brasgel concentration 3.16% when organophilized with TA 50.

Keywords: organophilic clay, surfactant, sorption.

SUMÁRIO

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
EPÍGRAFE.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xv
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 OBJETIVO GERAL.....	4
1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
CAPÍTULO 2	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 DEFINIÇÕES DE ARGILAS E ARGILOMINERAIS	6
2.2 ARGILOMINERAIS ESMECTÍTICOS	6
2.3 ARGILAS BENTONÍTICAS.....	8
2.3.1 TIPOS DE BENTONITAS	12
2.3.2 PRODUÇÃO DA BENTONITA.....	14
2.4 ARGILAS ORGANOFÍLICAS.....	15
2.5 TENSOATIVOS (SURFACTANTES)	19
2.5.1 TENSOATIVOS IÔNICOS.....	20
2.5.2. TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS.....	20
2.6 SORÇÃO	24
2.6.1 UM BREVE HISTÓRICO SOBRE ADSORÇÃO	24

2.6.2 O PROCESSO DE SORÇÃO	25
2.6.3 ISOTERMAS DE SORÇÃO	27
2.6.4 MODELOS MATEMÁTICOS DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO E SUAS REPRESENTAÇÕES.....	29
2.6.4.1 A IMPORTÂNCIA DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO K_D	31
CAPÍTULO 3	36
3. EXPERIMENTAL	37
3.1 MATERIAIS.....	37
3.2 METODOLOGIA	38
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS BENTONÍICAS.....	40
3.2.1.1 CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)	40
3.2.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	41
3.2.1.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)	41
3.2.1.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO A LASER (AG).....	42
3.2.1.5 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (EDX).....	43
3.2.2 PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO	44
3.2.2.1 QUANTIDADE DE MODIFICADOR ORGÂNICO A SER INCORPORADO NA ARGILA	44
3.2.2.2 ORGANOFILIZAÇÃO DAS ARGILAS	46
3.2.3 ISOTERMAS DE SORÇÃO	49
CAPÍTULO 4	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 ATRIBUTOS DAS ARGILAS.....	52
4.1.1 CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC).....	52
4.1.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	52
4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	54
4.1.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO DE LASER (AG).....	55

4.1.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (EDX)	57
4.2 ATRIBUTOS DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS	58
4.3 ISOTERMAS DE SORÇÃO	71
CAPÍTULO 5	97
5. CONCLUSÕES.....	98
CAPÍTULO 6	100
6. SUGESTÕES.....	101
CAPÍTULO 7	102
CAPÍTULO 7	102
7. REFERÊNCIAS	103
CAPÍTULO 8	114
APÊNDICE 1 - CÁLCULOS REALIZADOS BASEADO NOS DADOS DE TEMOGRAVIMETRIA PARA QUANTIFICAR O TENSOATIVO SORVIDO NA ARGILA	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre massa de WB incorporado na argila e massa de argila seca.....	45
Tabela 2. Relação entre massa de TA 50 incorporado na argila e massa de argila seca	45
Tabela 3 Capacidade de troca de cátions das argilas bentoníticas.....	52
Tabela 4. Composição química das argilas bentoníticas não organofilizadas .	57
Tabela 5. Dados da distância e intensidade da argila Bentongel organofilizada com tensoativo WB	60
Tabela 6. Dados da distância e intensidade da argila Brasgel organofilizada com tensoativo WB	63
Tabela 7. Dados da distância e intensidade da argila Bentongel organofilizada com tensoativo TA 50.....	66
Tabela 8. Dados da distância e intensidade da argila Brasgel organofilizada com tensoativo TA 50.....	69
Tabela 9. Parâmetros de sorção para a argila Bentongel organofilizada com tensoativo WB obtidos pela equação linear e Freundlich.....	74
Tabela 10. Parâmetros de sorção para a argila Brasgel organofilizada com tensoativo WB obtidos pela equação linear e Freundlich.....	82
Tabela 11. Parâmetros de sorção para a argila Bentongel organofilizada com o tensoativo TA 50 obtidos pela equação linear e Freundlich	87
Tabela 12. Parâmetros de sorção para a argila Brasgel organofilizada com tensoativo TA 50 obtidos pela equação linear e Freundlich	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da argila esmectítica. Fonte: MARTINS, 2007	8
Figura 2. Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectitas. Adaptada da Fonte: DÍAZ, 2001; TEIXEIRA-NETO, 2009; MOGK, 2011.....	10
Figura 3. Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica. Fonte: SILVA, 2008	14
Figura 4. Comparação entre os esquemas de uma estrutura cristalina (a) com empilhamento tipo 2:1 e (b) da mesma estrutura com a intercalação de um sal quaternário de amônio. Fonte: HANNA, 2005.....	16
Figura 5. Representação esquemática de uma molécula tensoativa. Fonte: FERNANDES, 2005.	20
Figura 6. Estrutura do éter poli(oxietileno) p-octilfenil. Fonte: MINATTI, 2005 .	21
Figura 7. Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila. Fonte: MARTINS, 2007	22
Figura 8. Processos de adsorção e absorção, definição de sorvente, sorvato e soluto. Fonte: ZANELLA, 2012.....	26
Figura 9. Classificação e subgrupos das isotermas de sorção. Fonte: GILES, 1974	28
Figura 10. Isoterma Linear de Sorção ($C_s = K_d \times C_e$). Fonte: COSTA, 2002 ..	30
Figura 11. Isoterma de Freundlich. Fonte: COSTA, 2002	31
Figura 12. Influência do parâmetro K_d na migração de contaminantes: $K_d = 1\text{mL/g}$. Fonte: COSTA, 2002.....	32
Figura 13. Influência do parâmetro K_d na migração de contaminantes: $K_d = 10\text{mL/g}$. Fonte: COSTA, 2002	32
Figura 14. Estrutura molecular do tensoativo praepagem WB	37
Figura 15. Estrutura molecular do tensoativo amina etoxilada TA 50	37
Figura 16. Esquema das etapas de realização do trabalho	39
Figura 17. Difratorômetro Siemens D-5000. Fonte: Registrado pela autora.....	41
Figura 18. Aparelho de análise térmica DTG 60H. Fonte: Registrado pela autora	42

Figura 19. Granulômetro a laser CILAS 1064. Fonte: Registrado pela autora .	43
Figura 20. Amostra sendo prensada (à esquerda) e aparelho de fluorescência de raios x EDX 720 (à direita). Fonte: Registrado pela autora	44
Figura 21. Dispersão da argila em água. Fonte: Registrado pela autora	46
Figura 22. Adição de tensoativos e controle do pH quando foi utilizado tensoativo não-iônico. Fonte: Registrado pela autora	47
Figura 23. Processo de filtração da argila organofílica. Fonte: Registrado pela autora	48
Figura 24. À esquerda, argila organofílica antes de ser seca a 66°C e à direita argila organofílica seca a 66°C. Fonte: Registrado pela autora	48
Figura 25. Moinho de discos. Fonte: Registrado pela autora	49
Figura 26. Análise térmica da argila Bentongel não organofilizada.....	53
Figura 27. Análise térmica da argila Brasgel não organofilizada.....	53
Figura 28. (a) Difratoograma da argila Bentongel não organofilizada e (b) Difratoograma da argila Brasgel não organofilizada.....	54
Figura 29. Resultado da análise granulométrica da argila Bentongel	55
Figura 30. Resultado da análise granulométrica da argila Brasgel	56
Figura 31. Difratoogramas das argilas Bentongel organofilizadas com tensoativo WB (a) Bentongel de concentração 3,16%; (b) Bentongel de concentração 4,16%; (c) Bentongel de concentração 5,16%; (d) Bentongel de concentração 6,16%; (e) Bentongel de concentração 7,16%	59
Figura 32. Difratoogramas das argilas Brasgel organofilizadas com tensoativo WB (a) Brasgel de concentração 3,16%; (b) Brasgel de concentração 4,16%; (c) Brasgel de concentração 5,16%; (d) Brasgel de concentração 6,16%; (e) Brasgel de concentração 7,16%.....	62
Figura 33. Difratoogramas das argilas Bentongel organofilizadas com tensoativo TA 50 (a) Bentongel de concentração 3,16%; (b) Bentongel de concentração 4,16%; (c) Bentongel de concentração 5,16%; (d) Bentongel de concentração 6,16%; (e) Bentongel de concentração 7,16%	65
Figura 34. Difratoogramas das argilas Brasgel organofilizadas com tensoativo TA 50 (a) Brasgel de concentração 3,16%; (b) Brasgel de concentração 4,16%; (c) Brasgel de concentração 5,16%; (d) Brasgel de concentração 6,16%; (e) Brasgel de concentração 7,16%.....	68

Figura 35. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Bentongel de concentração 3,16%.....	71
Figura 36. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Bentongel de concentração 4,16%.....	72
Figura 37. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Bentongel de concentração 5,16%.....	72
Figura 38. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Bentongel de concentração 6,16%.....	73
Figura 39. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Bentongel de concentração 7,16%.....	73
Figura 40. Quantidade de WB que não foi sorvido na argila Bentongel	76
Figura 41. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Brasgel de concentração 3,16%.....	78
Figura 42. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Brasgel de concentração 4,16%.....	79
Figura 43. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Brasgel de concentração 5,16%.....	79
Figura 44. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Brasgel de concentração 6,16%.....	80
Figura 45. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Brasgel de concentração 7,16%.....	80
Figura 46. Quantidade de WB que não foi sorvido na argila Brasgel	83
Figura 47. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Bentongel de concentração 3,16%.....	84
Figura 48. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Bentongel de concentração 4,16%.....	85
Figura 49. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Bentongel de concentração 5,16%.....	85
Figura 50. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Bentongel de concentração 6,16%.....	86
Figura 51. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Bentongel de concentração 7,16%.....	86
Figura 52. Quantidade de TA 50 que não foi sorvido na argila Bentongel	88

Figura 53. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Brasgel de concentração 3,16%.....	89
Figura 54. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Brasgel de concentração 4,16%.....	89
Figura 55. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Brasgel de concentração 5,16%.....	90
Figura 56. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Brasgel de concentração 6,16%.....	90
Figura 57. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Brasgel de concentração 7,16%.....	91
Figura 58. Quantidade de TA 50 que não foi sorvido na argila Brasgel	93

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å – Angstrom (unidade de comprimento)

ATD – Análise térmica diferencial

AG – Análise granulométrica

BG – Argila Brasgel

BT - Argila Bentongel

Ce – Concentração no equilíbrio

°C – Temperatura em grau Celsius

cm³ – Centímetro cúbico (unidade de comprimento)

CPS – Contagem por segundo

Cu - Cobre

d001 – Distância interplanar referente ao plano (001)

d – Distância

g – Grama (unidade de massa)

DRX – Difração de raios X

EDX – Fluorescência de raios X

K_d – Coeficiente de distribuição expresso em L/g

K_f – Coeficiente de distribuição da equação de Freundlich expresso em L/g

KJ – Kilojoule (unidade de energia)

Kα - Radiação

L – Litro (unidade de volume)

mA - Miliampere

mg – Miligrama (unidade de massa)

mL – Mililitro (unidade de volume)

mEq - Miliequivalente

min – Minuto (unidade de tempo)

mmHg – Milímetro de mercúrio (unidade de pressão)

nº - Número

nm – Nanômetro (unidade de medida)

N – Coeficiente exponencial e Freundlich

N - Normalidade

R² – Coeficiente de correlação

Rh - Ródio

rpm – Rotações por minutos

sen - Seno

TA – Tensoativo TA 50

TG – Análise Termogravimétrica

T.ha⁻¹ - Tonelada por hectare

WB – Tensoativo praepagem WB

Θ - Teta

μ - Micro

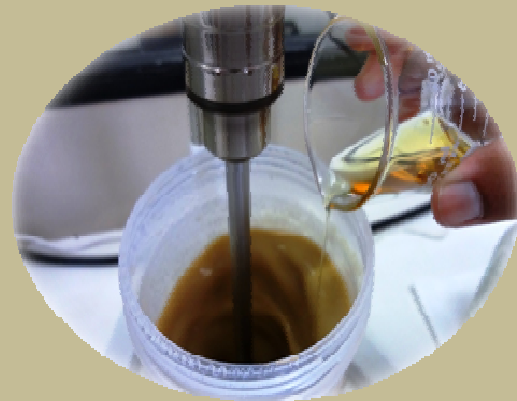
λ – Lambda (comprimento de onda)

% - Percentagem



CAPÍTULO 1

Introdução



1. INTRODUÇÃO

Devido ao amplo emprego das argilas organofílicas, diversos pesquisadores vem estudando cada vez mais sobre suas características e propriedades^[1].

As argilas esmectíticas são materiais compostos por um ou mais argilominerais esmectíticos. Apresentam também em sua constituição alguns minerais com o quartzo, cristobalita, feldspatos e micas^[2]. Sua estrutura é composta por unidades feitas de duas folhas tetraédricas de sílica^[3] onde a estrutura fundamental dos silicatos é formada pelo arranjo geométrico entre o silício e oxigênio. Pelo fato do silício possuir raio iônico de 0,40Å apresenta um raio iônico menor que o do oxigênio que é de 1,40Å, o silício está rodeado por quatro oxigênios, originando assim uma configuração tetraédrica, cuja composição é SiO_4^{4-} , onde a carga (-4) resultante desse arranjo tetraédrico é compensada por ligações com íons positivos como: Si^{4+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} e isso faz com que seja restabelecido o equilíbrio eletrostático. Sua estrutura ainda é composta por uma folha central octaédrica, onde um íon central Al^{3+} está rodeado por 6 oxigênios ou hidroxilas^[3].

Pode-se chamar de bentonítica as argilas que são formadas a partir de rochas ou aquelas que são originadas de cinzas vulcânicas, que passaram por algumas transformações por milhões de anos, porém atualmente considera-se bentonita a argila constituída principalmente do argilomineral montmorilonita^[4]. Pode-se encontrar a bentonita em diversos países, porém é mais comum encontrar em áreas áridas^[5]. As bentonitas podem ser classificadas de acordo com seus cátions trocáveis, desta forma quando existe uma predominância do cátion trocável ela pode ser chamada de homocatiônica, quando o cátion trocável for sódio ou cálcio, podendo ser respectivamente chamada de bentonita sódica ou bentonita cálcica, como também pode ainda ser classificada de policatiônica, sendo que nesta não há uma predominância de um cátion trocável, (Na^+ , Ca^{2+} ou K^+) em teores equiparados^[6, 7]. As argilas bentoníticas sódicas e as cálcicas por sua vez podem ser modificadas por intermédio de tensoativos e assim obtêm-se complexos argila-compostos orgânicos, denominados de argilas organofílicas. Podendo a síntese ocorrer de duas formas: por troca de íons (reação química de dupla troca), e íon-dípolo

(moléculas orgânicas são adsorvidas na superfície da argila). É devido a essa propriedade que a argila bentonítica tem um grande poder adsorvente, especialmente de adsorver íons em solução e são argilas bastante utilizadas no processo de organofilização e isso se deve as suas características^[1, 8].

O mecanismo de sorção é relativamente bem conhecido, porém o estudo da sorção/troca catiônica de tensoativo, tanto iônicos quanto não-iônicos na argila bentonítica e sua quantificação não é algo amplamente estudado.

A sorção é um processo que envolve a adsorção, quimissorção (adsorção química), absorção e troca iônica, sendo a adsorção o processo no qual o soluto adere às superfície do adsorvente, especialmente argilominerais e matéria orgânica, por possuírem cargas desequilibradas nas superfície das partículas ou substituições iônicas (substituição isomórfica) na estrutura cristalina dos minerais ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares especialmente nas extremidades^[9, 10]. A absorção é fenômeno que ocorre quando o soluto pode difundir dentro do adsorvente (sólido) na matriz porosa. São fenômenos parecidos, porém o que distingue um do outro é que a absorção se trata de um fenômeno químico que permeia o volume de outra, como uma esponja que absorve água, já a adsorção é um fenômeno de superfície, que ocorre quando as moléculas reagem quimicamente com a superfície, podendo em alguns casos ocorrer rompimento e formação de ligações. Quando se trata de transporte de massa de uma fase para a outra esses fenômenos são generalizados e chamados de sorção^[11].

A sorção pode ser determinada experimentalmente medindo o quanto de soluto pode ser sorvido pelo substrato. Essa por sua vez é geralmente quantificada através do coeficiente de distribuição K_d , que pode ser determinado por meio da análise das isotermas que expressam a relação entre quantidade de soluto sorvido e a concentração de soluto em massa na fase líquida (concentração no equilíbrio)^[11, 12, 13].

Com intuito de melhorar o ajuste das curvas (isotermas), várias equações foram desenvolvidas, sendo as mais conhecidas e frequentemente utilizadas a de Freundlich, Langmuir e a isoterma linear que por sua vez é um caso especial da isoterma de Freundlich. Vale salientar que diversos fatores influenciam na sorção, entre eles estão a capacidade de troca catiônica da

argila, a mineralogia da argila, pois a espécie de argilomineral presente na argila é um fator de forte influência na CTC, concentração de soluto e tipo de soluto^[14, 15].

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar a sorção/troca catiônica de tensoativos iônicos e não-iônicos em argilas bentoníticas, que serão preparadas variando-se as concentrações de argilas e tensoativos e analisar de forma quantitativa quanto de tensoativo orgânico foi sorvido durante o processo de organofilização.

1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

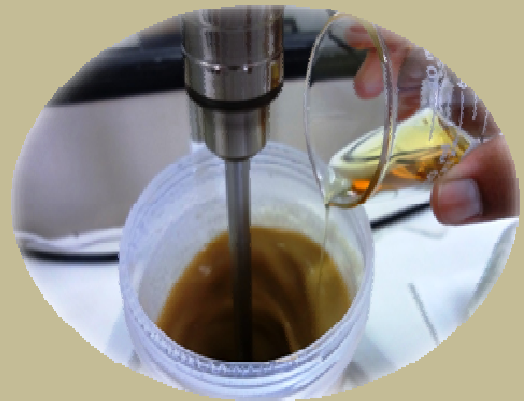
Para atingir o objetivo geral, se fazem necessárias as seguintes etapas:

- ✓ caracterizar física e mineralogicamente as argilas;
- ✓ modificar quimicamente a superfície da argila bentonítica com o tensoativo (iônico e não-iônico);
- ✓ caracterizar as argilas organofílicas obtidas;
- ✓ obter as isotermas de sorção através dos dados de termogravimetria (TG);
- ✓ analisar o coeficiente de distribuição K_d ;
- ✓ verificar quais variáveis influenciam na sorção;
- ✓ compreender os mecanismo envolvidos na sorção.



CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica



2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÕES DE ARGILAS E ARGILOMINERAIS

Devido aos inúmeros empregos das argilas, cada vez mais diversos pesquisadores vêm estudando-as, sendo assim, discutir o termo argila se tornou algo comum nos dias atuais. Com o passar do tempo o conceito do termo argila tornou-se amplo, porém existe uma definição consensual de que argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa ainda o nome “argila” um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores, sendo estes abaixo de 2 μ m, porém alguns argilominerais, podem conter uma fração de com dimensões na faixa de 1 a 100nm, que por consequência recebem o nome de fração nanométrica^[2, 16].

Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais; tanto as diferentes argilas como também cada uma das quatro dezenas de argilominerais têm nomes específicos. As argilas podem além de serem constituídas por argilominerais, conter matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, isto é outros minerais considerados residuais ou contaminantes^[2].

Vale salientar que cada argila apresenta uma estrutura diferente, pertence a grupo diferente e apresenta um argilomineral diferente que a caracteriza, isto é, existem fatores que controlam as propriedades e a diferenciam, entre eles está a composição mineralógica dos argilominerais e dos não-minerais, não sendo apenas este o responsável, pois as distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, o teor e a natureza de componentes orgânico e as características texturais têm influência sobre as propriedades das argilas^[17].

2.2 ARGILOMINERAIS ESMECTÍTICOS

As argilas esmectíticas são assim denominadas por conterem argilominerais da série montmorilonita-beidelita. Considera-se a montmorilonita o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, sua fórmula geral pode ser representada da seguinte maneira: $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ ^[18].

Quando as argilas apresentam em sua constituição esses argilominerais, geralmente possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, como também apresentam grandes variações em suas propriedades físicas. Podendo essas ser atribuídas devido ao fato de haver variações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais composicionais como as variações que ocorrem na população das posições octaédrica^[2].

Quando se tem argilas constituídas por argilominerais trifórmicos, di ou trioctaedros do grupo da esmectita, essas são denominadas de argilas esmectíticas^[6]. Duas principais unidades estruturais são responsáveis pela formação da maioria dos argilominerais encontrados. Uma unidade estrutural é constituída de duas folhas de tetraedros de sílica, que em cada tetraedro o átomo de silício está equidistante de quatro oxigênios, ou hidroxilas se necessário para balancear a estrutura, arranjos com átomo de silício no centro. Os grupos de silício tetraédricos estão arranjados em uma rede hexagonal, que se repete indefinidamente para formar uma folha de composição $Si_4O_6(OH)_4$ (Figura 1). Os tetraedros estão arranjados de forma que as pontas apontem na mesma direção, e as bases estejam no mesmo plano^[3,19]. A outra unidade consiste em uma folha de aglomerado de oxigênios ou hidroxilas junto com alumínio, ferro ou magnésio formando uma estrutura octaédrica (Figura 1)^[3].

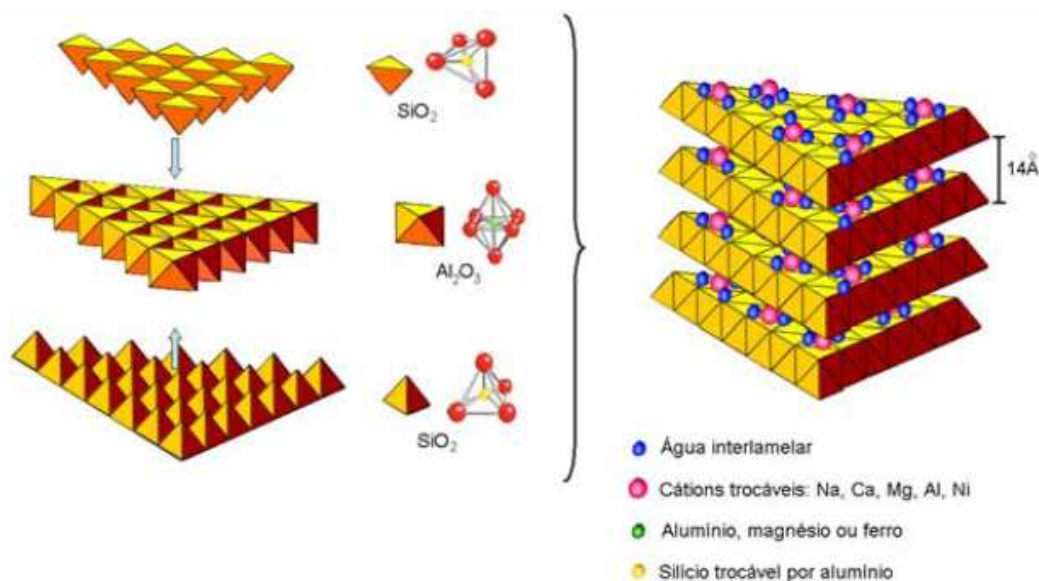


Figura 1. Estrutura da argila esmectítica. Fonte: MARTINS, 2007

Devido ao fato do arranjo estrutural dos filossilicatos ser variado, podem ocorrer substituições isomórficas nas folhas tetraédricas do Al^{3+} no lugar do Si^{4+} , já na folha octaédrica pode ocorrer a substituição do Mg^{2+} no lugar do Al^{3+} , gerando assim um desequilíbrio elétrico na camada 2:1 (Figura 1), por meio desse desequilíbrio é gerada a capacidade de troca catiônica (CTC), sendo esta particularmente alta nas esmectitas variando de 50 à 100 miliequivalentes/100g de argila seca. Industrialmente consideram-se as esmectitas mais importantes aquelas cujo cátion trocável é o Na^+ e o Ca^{2+} . As esmectitas apresentam além da CTC, uma capacidade de solvatar e inchar tanto em água como em diversos líquidos orgânicos. Por apresentar valores de alta viscosidade e tixotropia do sistema esmectita- Na^+ /água e sua impermeabilidade à água, esses são consideravelmente alguns dos fatores responsáveis por suas diversas e inúmeras aplicações tecnológicas^[20].

2.3 ARGILAS BENTONÍICAS

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor

comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de taylorite, sugerindo em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada^[18, 21].

As argilas bentoníticas são agregadas em pacotes laminares como cartas de um baralho. Cada lâmina mede 10Å, ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão de lâminas. Ou seja, espalhadas umas ao lado das outras, as lâminas presentes em cada milímetro da argila ocupariam uma área de 750m² o que resulta em elevada área superficial^[22, 23].

Pelo fato das argilas esmectitas exibirem uma alta capacidade de troca de cátions, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. Esse mecanismo de intercalação é classificado da seguinte forma: troca de cátions, ligação de hidrogênio com os átomos de oxigênio basais das folhas tetraédricas ou a adsorção de moléculas polares^[24]. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos^[25].

A Figura 2 mostra a estrutura cristalina da bentonita, as ligações que existem entre os átomos de cada lamela, são ligações fortes do tipo covalente, as lamelas adjacentes podem ser separadas quando em contato com excesso de água ou sob tensão mecânica, isso se deve ao fato das ligações entre elas serem relativamente fracas.

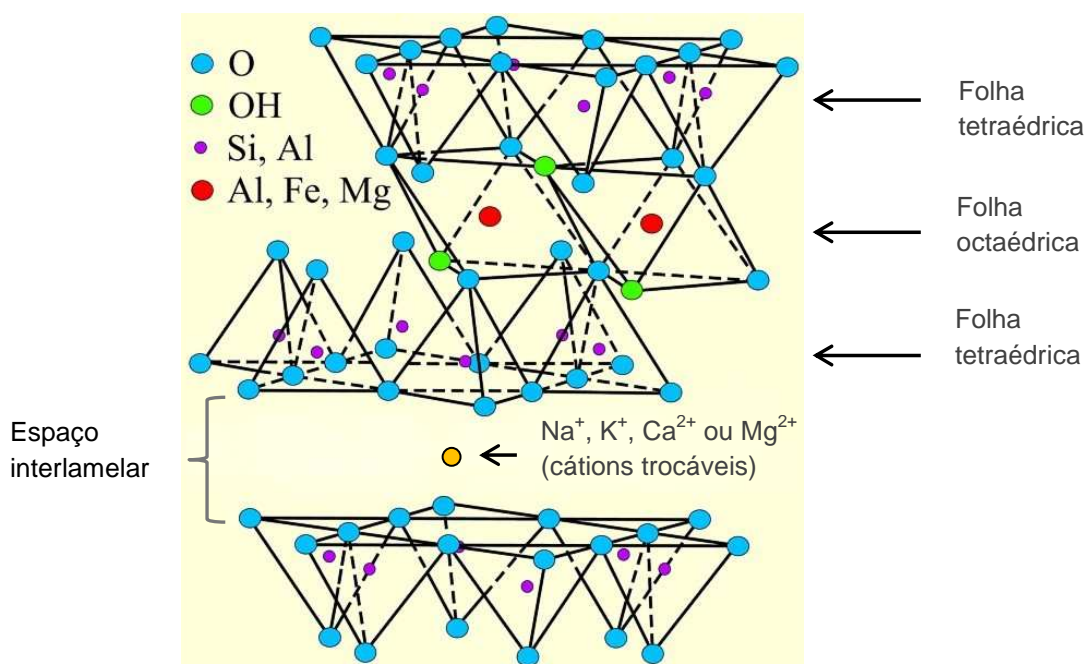


Figura 2. Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectitas. Adaptada da Fonte: DÍAZ, 2001; TEIXEIRA-NETO, 2009; MOGK, 2011.

As bentonitas são caracterizadas por apresentarem partículas muito finas, uma elevada carga e área superficial, excelente capacidades de troca catiônica e apresentarem uma alta capacidade de inchamento quando a mesma está em presença de água. Estas são características que influenciam e determinam seu uso industrial^[26].

Em meios a diversas utilidades a argila bentonítica pode ser utilizada:

- no descoramento de óleos, onde a de bentonita natural usada foi ativada com ácido sulfúrico em diferentes concentrações (20% e 40%), variando-se o tempo de contato (120 e 210min) sob aquecimento (manta elétrica) numa temperatura de 90°C. Os ensaios de descoramento foi realizado sob agitação mecânica e usando-se 0,8% de amostra de argila em relação ao peso do óleo de soja neutralizado, a temperatura do ensaio foi de 100°C, a dispersão foi mantida em agitação por 30min. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte (nitrogênio) e pressão absoluta de 310mmHg. Após esse processo o óleo foi imediatamente separado da argila por filtração a vácuo. Com intuito de comparar o poder descorante da argila bentonítica os ensaios foram realizados com a

argila ativada, com a argila natural e com uma argila normalmente utilizada nas refinarias para descoramento de óleos. A capacidade de descoramento foi determinada pela medida da absorbância dos óleos. Desta forma foi verificado que a capacidade de branqueamento depende da concentração de ácido e o tempo de tratamento utilizado e que a argila ativada apresentou desempenho superior em relação ao branqueamento a argila comercial utilizada por refinarias de óleo vegetal^[27];

- na clarificação de bebidas como a cerveja maturada utilizando o processo de microfiltração com escoamento tangencial, utilizando membrana de fibra oca. A eficiência do processo de microfiltração foi avaliada em termos de permeabilidade da cerveja maturada, redução da cor e turbidez, e da ausência de microrganismos na cerveja microfiltrada. Foi inferido que o emprego de membranas de fibra oca é tecnicamente viável para a aplicação na indústria cervejeira, pois possibilita um tempo de processamento reduzido, uma tecnologia limpa isenta de resíduos e, principalmente, com relação à adequação da cerveja microfiltrada aos padrões da EBC e prováveis reduções de custos durante o processamento da cerveja^[28];
- como adsorvente de metais em solo, onde observou-se o efeito da bentonita na adsorção de zinco (Zn) em um solo contaminado e sua influência no desenvolvimento do feijão macassar, a metodologia utilizada consistiu num tratamento de combinação fatorial 3 x 3, sendo o primeiro fator composto por três doses de Zn (50, 250 e 450 mg kg⁻¹) e o segundo fator por três doses de bentonita (0,30 e 60 t ha⁻¹). No estudo foi utilizado vasos com capacidade de 18kg, preenchidos com 15kg de solo em mistura com as respectivas doses de bentonita e com o zinco. Os tratamentos foram incubados por um período de 10 dias, e em seguida foi realizada a semeadura da planta indicadora. Aos 65 dias após a semeadura colheram-se folhas, caules, raízes, sementes e casca, que, depois de secos em estufa de circulação de ar (65°C), foram pesados, moídos e analisados quanto aos teores de zinco (determinado nos extratos através de espectrofotometria de absorção atômica). Onde a bentonita pareceu ser um excelente material inorgânico para remediar

solos contaminados com zinco. A incorporação de bentonita ao solo aumenta a adsorção do zinco diminuindo a disponibilidade deste elemento para a planta tendendo, conseqüentemente, aumentar a produção de massa seca^[29];

- como componente de fluidos, com intuito de produzir fluidos aquosos, com baixo teor de sólidos e propriedades reológicas, de filtração e lubricidade adequadas à perfuração de poços de petróleo *onshore*. Os fluidos foram formulados utilizando em sua composição bentonita sódica industrializada, aditivos poliméricos e lubrificantes, em diferentes concentrações. Onde foi verificado através dos estudos de reologia, de filtração e lubricidade que os fluidos apresentam comportamento pseudoplástico e que os aditivos selecionados desempenham com êxito suas funções de modificadores reológicos, redutores de filtrado e agente lubrificante^[30];
- no tratamento de águas, como na remoção de metais pesados de efluentes industriais, onde inicialmente 5 litros de água dos efluentes foram coletados em frascos estéril e armazenadas a 4°C, em seguida foi determinado o pH, turvação, resíduo seco e sólidos em suspensão e teor de metais pesados, para análise do tratamento através da argila a amostra de água (1L) foi filtrada através de uma coluna (cilindro de teflon) que continha argila, papel de filtro e uma tela de algodão, o sistema água/argila foi mantido em contato durante 3 horas. O teor de metais dissolvido no efluente foi analisado por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os resultados mostraram que a argila foi eficaz para reduzir a concentração de metais pesado nos efluentes de águas residuais^[31].

2.3.1 TIPOS DE BENTONITAS

De uma maneira geral existem dois tipos de bentonitas segundo a conceituação norte-americana: bentonitas que incham (*swelling bentonites*) e bentonitas que não incham (*non-swelling bentonites*); porém não deve-se confundir o termo “inchamento” (*swelling*), que é uma propriedade

macroscópica em meio aquoso com o termo “expansão basal” (*layer expansion*), que é uma propriedade cristalina estrutural do plano basal (001) específica dos argilominerais montmoriloníticos. Já as bentonitas que não incham são também conhecidas como meta ou sub-bentonitas, que além de montmorilonita, costumam conter argilominerais de camadas mistas illita-montmorilonita. Mesmo a illita tendo uma estrutura cristalina semelhante a da montmorilonita, elas se diferem porque na illita há uma substituição maior de alumínio por silício, o que ocasiona uma maior carga à estrutura cristalina e o cátion neutralizante é potássio, essas diferenças fazem com que as camadas estruturais sejam rigidamente ligadas e conseqüentemente não expandem. Desta forma o argilomineral que possui illita tem uma distância interplanar fixa^[2].

Essas argilas são caracterizadas por sua propriedade específica de inchar até vinte vezes o volume da argila seca, quando imersa em água; uma vez colocada em água e expandida, a argila entra em suspensão formando espontaneamente um sol ou gel tixotrópico (como mostra a Figura 3), permanecendo em suspensão estável por meses. Este é um ensaio que é específico para identificar esse tipo de argila, pois nenhuma outra apresenta essa propriedade^[2].

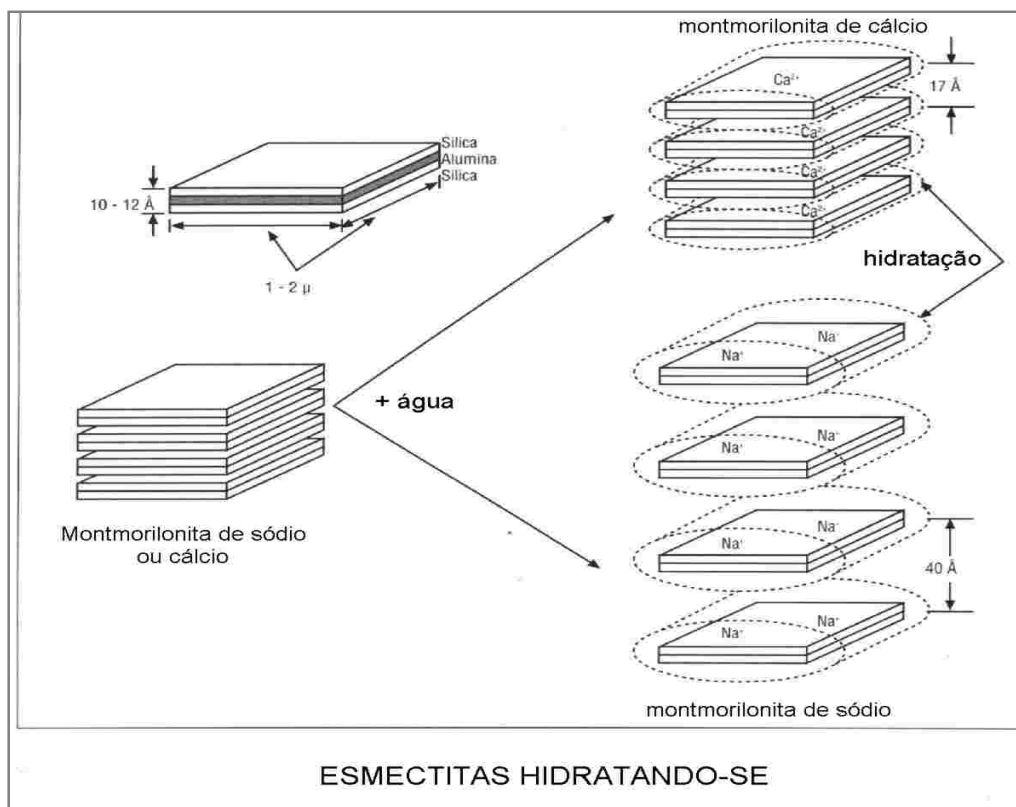


Figura 3. Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica. Fonte: SILVA, 2008

São idênticas em composição mineralógica às bentonitas que incham, diferindo nos cátions trocáveis, que são predominantemente cálcio e magnésio. Neste tipo que não incham ou um grau elevado de magnésio ou ferro em substituição isomórfica na folha octaédrica. A troca do sódio por cálcio ou magnésio em uma bentonita sódica destrói a propriedade de inchar e dispensar espontaneamente em água, além da tixotropia (isto é, não mais defloculam espontaneamente em água). Se o cálcio e o magnésio forem trocados totalmente pelo sódio, a propriedade de inchamento e de dispersão espontânea em água é adquirida se o magnésio e o ferro em substituição isomórfica forem em baixa proporção^[2].

2.3.2 PRODUÇÃO DA BENTONITA

As reservas mundiais de bentonita são abundantes e por isso suas estimativas não vem sendo publicada pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS). As reservas lavráveis nacionais são de 31.388×10^3 toneladas.

Em termos de participação nas reservas, o estado do Paraná concentra 48,2% do total, o estado da Paraíba 24,5%, São Paulo 17,9% e a Bahia 9,4% [26].

A produção de bentonita bruta no Brasil em 2010 aumentou sensivelmente, alcançando um patamar de 531.696 toneladas. Isso representa um aumento de produção de 101,2% em comparação com o ano anterior. Logo, percebe-se claramente a recuperação dos produtores de bentonita, além de indicativo do aumento de dinamismo dos compradores, que são essencialmente nacionais. Do total produzido, a Paraíba produziu 79,34%, a Bahia produziu 15,12%, São Paulo 4,69% [26].

Devido ao fato da argila bentonítica apresentar elevada capacidade de troca de cátions, que é consequência de sua substituição isomórfica, junto com sua facilidade de intercalação de compostos orgânicos e inorgânicos, essa argila possui mais usos industriais que todos os outros tipos de argila industriais reunidas [16].

2.4 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

As argilas organofílicas são obtidas pela troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, principalmente sais quaternários de amônio. Dessa forma, a superfície das lamelas individuais de argila torna-se hidrofóbica. A hidrofobização das lamelas também pode ser obtida pela adsorção de tensoativos não iônicos etoxilados sobre suas superfícies, via interação com os cátions interlamelares. A argila organofílica também pode ser sintetizada por meio de íon-dipolo, sendo que neste as moléculas orgânicas são fixadas por meio de interações mais fracas, como por exemplo, pontes de hidrogênio, porém não há reação química [25, 32].

Os sais quaternários de amônio são geralmente utilizados na transformação das argilas bentoníticas em organofílicas. Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de bentonitas sódicas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis.

Argilas bentoníticas não são consideradas organofílicas, pois em seu estado natural elas são hidrofílicas, porém devido a sua alta capacidade de troca de cátions podem passar por um processo de síntese e torna-se organofílica. A obtenção de complexos argila-compostos orgânicos, denominados de argilas organofílicas ocorre quando é adicionado tensoativo às dispersões aquosas de bentonitas, não necessariamente sódicas, pois não é necessário realizar o processo de ativação com carbonato de metais alcalinos e alcalinos terrosos^[33]. Esse tipo de complexo apresenta grande interesse industrial e tem sido amplamente estudado^[34]. Desta forma para que a argila bentonítica sódica ou cálcica passe de hidrofílica para organofílica é necessário que seus cátions trocáveis sejam substituídos pelos cátions do tensoativo iônico, ou que ocorra uma reação química de dupla troca^[7]. A Figura 4 mostra um esquema de como fica a estrutura da bentonita, antes e depois da intercalação com um tensoativo, no caso um sal quaternário de amônio.

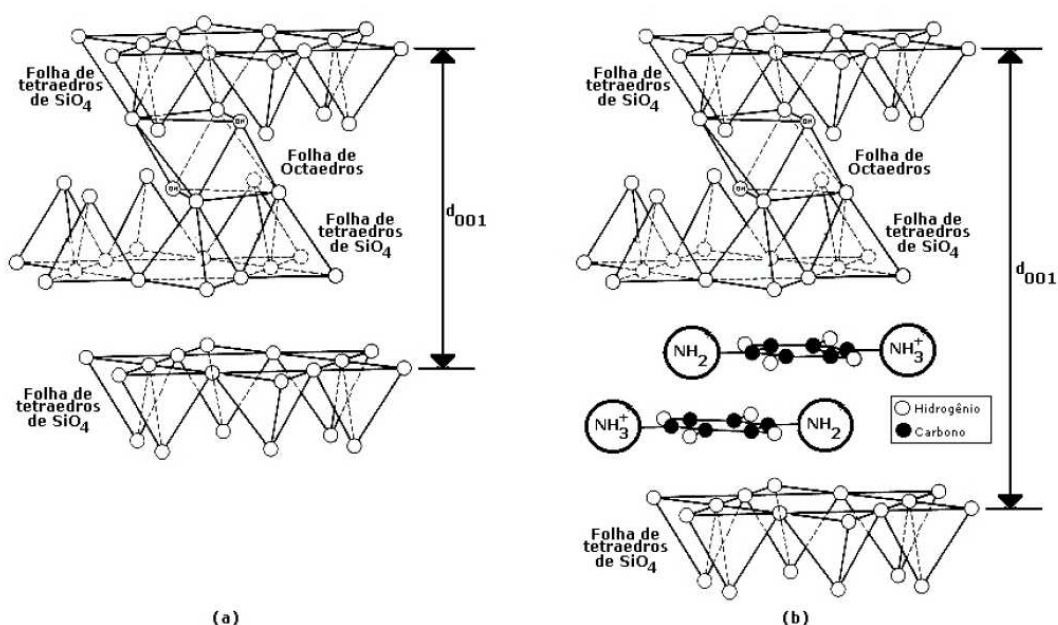


Figura 4. Comparação entre os esquemas de uma estrutura cristalina (a) com empilhamento tipo 2:1 e (b) da mesma estrutura com a intercalação de um sal quaternário de amônio. Fonte: HANNA, 2005

Vale salientar que o argilomineral somente adquire propriedades organofílicas, incluindo capacidade de inchamento, se 50% da área de suas lamelas for coberta por substâncias orgânicas, o que só ocorre na presença de sais de amônio com cadeia linear de no mínimo 12 carbonos. Também foram

observados que os líquidos orgânicos com maior inchamento foram os que apresentavam simultaneamente características organofílicas e polares, pois a expansão é cristalina é decorrente da hidratação dos cátions, fato que se deve a polaridade da água, visto que seu polo negativo é atraído eletricamente pelos cátions da dupla camada, hidratando-os^[32, 33, 35].

As argilas organofílicas apresentam uma grande utilidade como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, nas indústrias de fundição de metais, aditivos reológicos de lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e devido à afinidade que possuem por compostos orgânicos na organofilização de argilas. Atualmente existe uma grande preocupação como o meio ambiente, principalmente no que se diz respeito a resíduos e produtos químicos que poluem o meio ambiente, desta forma as argilas vêm sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos. Crescentes estudos mostram que a mesma pode ser usada no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicada para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos^[36].

Devido a essas diversas características, estes novos materiais têm despertado um interesse na comunidade científica, entre elas a aplicação em:

- nanocompósitos poliméricos, onde utilizou-se argila bentonítica sódica e no processo de organofilização dois sais quaternários de amônio: o Cetremide (brometo de hexadeciltrimetil amônio). As amostras obtidas foram caracterizadas para avaliação da viabilidade de aplicação das mesmas na obtenção de nanocompósitos poliméricos. Os resultados obtidos indicaram que as argilas em estudo apresentaram potencial para serem utilizadas como carga na produção de nanocompósitos poliméricos, podendo conferir propriedades de valor tecnológico para as indústrias do mercado nacional^[34];
- remoção de derivados de petróleo, as argilas organofílicas foram preparadas a partir de esmectita natural da Paraíba e de sais quaternários de amônio de amônio cloreto de benzalcônio e cloreto de cetil piridínio. A afinidade pelos derivados de petróleo: gasolina, querosene e óleo diesel, foram realizadas por ensaios de adsorção e expansão. Onde a eficiência da argila organofílica confirmada através do

aumento do espaçamento basal e o surgimento de bandas de absorção referentes aos grupos CH_2 e CH_3 confirmam a intercalação das cadeias orgânicas provenientes do sal quaternário de amônio pelas argilas, sem diferenças estruturais significativas entre as amostras tratadas com os diferentes sais. Desta forma foi inferido que as argilas modificadas podem ser usadas para adsorção de derivados de petróleo, no caso deste estudo gasolina, querosene e óleo diesel de residuais, visto que adquiriram propriedades organofílicas^[37];

- na separação óleo/água, onde as argilas organofílicas foram obtidas a partir da argila verde em sua forma natural com sal quaternário de amônio (cloreto de distearil dimetil amônio – Praepagen WB). As amostras sem e com tratamento foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TG), testes de inchamento de Foster e testes de capacidade de adsorção em diversos solventes. O método realizado para verificar a capacidade de adsorção da argila (separação óleo/água) foi baseado no seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2cm. Em uma cesta (fabricada de tela de aço inoxidável com malha ABNT nº 200, abertura de 0,075mm) colocou-se 1,00g do material adsorvente (argila bentonítica verde natural ou argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado no recipiente com o solvente, onde permanece por 15min. Após esse tempo, deixou-se fluir o excesso por 15s e realizou-se uma nova pesagem. O teste foi realizado em triplicata visando obter resultados precisos. Dessa forma foi observado que argilas organofílicas, apresentaram maior capacidade de adsorção nos solventes testados quando comparadas com a argila natural^[38];

- tratamento de efluentes industriais, onde foram utilizadas argilas organofílicas granular (industrializadas). Preparou-se filtro que foram denominados de AOG (argila organofílica granular), CAG (carvão ativado granular) e filtro de AOG seguido de CAG, com intuito de comparar a eficiência de cada filtro, esses filtros foram colocados em coluna de vidro, sendo o efluente filtrado através dessas colunas. A fim de determinar a eficiência do processo de adsorção foram avaliados os

parâmetros de óleos e graxas (OG), carbono orgânico total (COT), pH e turbidez, todos baseados no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Por fim foi inferido que a argila organofílica granular mostrou capacidade de adsorver diferentes tipos de moléculas orgânicas dependendo de sua composição^[39];

- em fluidos de perfuração não aquosos, onde o processo de organofilização foi otimizado através do estudo detalhado das variáveis de processo envolvidas na dispersão das argilas bentoníticas (velocidade de agitação, tempo e temperatura de cura), no processo de organofilização (tempo e temperatura de cura) e também a análise da influência do tipo de argila e tensoativo e da presença ou ausência do defloculante sódico. No processo de organofilização foram utilizados três tipos de argila bentonítica (Argila chocolate, Brasgel e Cloisite) e dois sais quaternário o Praepagem WB e Praepagem HY. Para preparação dos fluidos foram utilizados três líquidos orgânicos dispersantes, o óleo diesel do tipo D, o éster e a parafina. Por fim verificou-se que foi possível otimizar o processo de organofilização, evidenciando a importância das variáveis de processo nos resultados reológicos (VA), e de maneira geral, a importância do tipo de argila, do tipo de tensoativo e da presença ou não de defloculante sódico, para a obtenção de argilas organofílicas para fluidos de perfuração não aquosos com os dispersantes óleo diesel, éster e parafina que satisfazem as especificações vigentes para perfuração de poços de petróleo^[32].

2.5 TENSOATIVOS (SURFACTANTES)

Os surfactantes (surface active) são compostos que possuem duas regiões com características distintas: uma polar hidrofílica e outra apolar hidrofóbica (Figura 5). A região hidrofílica é constituída por grupos polares que apresentam caráter não-iônicos ou iônicos^[40, 41]. Pode ocorrer uma variação no grupo hidrofílico funcional do tensoativo, desta forma o tensoativo pode ser classificado como: iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não-iônicos.

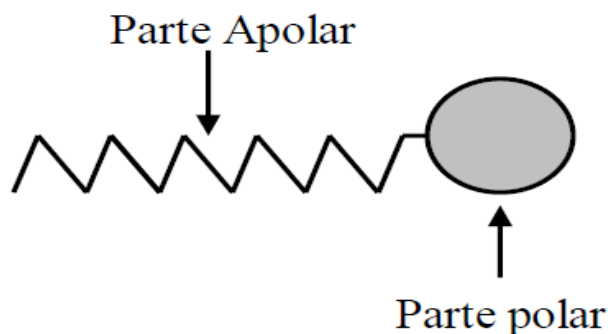


Figura 5. Representação esquemática de uma molécula tensoativa. Fonte: FERNANDES, 2005.

2.5.1 TENSOATIVOS IÔNICOS

Os tensoativos iônicos são classificados como catiônicos, aniônicos e anfóteros:

- tensoativos catiônicos são aqueles que apresentam quando dispersos em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis, que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa^[41];
- tensoativos aniônicos são aqueles que apresentam quando dispersos em solução aquosa, vários grupos ionizáveis, que produzem íons carregados negativamente na superfície aquosa^[41];
- tensoativos anfóteros são aqueles que apresentam em sua estrutura, tanto o radical ácido como o básico. São tensoativos que quando dispersos em solução aquosa, exibem características aniônicas (pH entre 9 e 10), catiônicas (pH < 4) ou não-iônicas (pH de 4 a 9), ou seja, características que dependem das condições de pH da solução^[41].

2.5.2. TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS

Os tensoativos não-iônicos são caracterizados por possuírem apenas grupo polares, tais como grupos éteres e hidroxilas, que são eletricamente

neutros ligados à cadeia graxa. Apresentam algumas vantagens quando comparados com os iônicos, pois os tensoativos não-iônicos têm compatibilidade com outros tipos de surfactantes, além disso, suas propriedades são geralmente pouco afetadas pelo pH. Os tensoativos dessa classe são constituídos por substâncias cujas moléculas não são capazes de dissociarem em solução aquosa, sua capacidade hidrofílica é característica dos grupos éster (R-O-R), do álcool (R-OH), aminas (R-NH-R) e carbonil (RCOR), que estão presentes em sua estrutura^[41, 42, 43]. A Figura 6 mostra a estrutura de um tensoativo não-iônico.

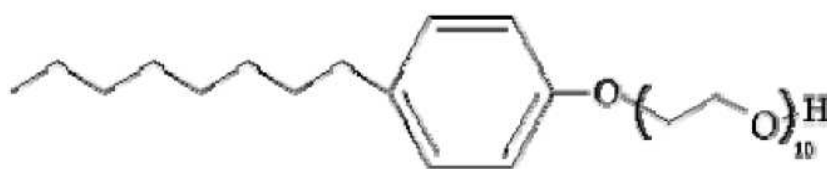


Figura 6. Estrutura do éter poli(oxietileno) p-octilfenil. Fonte: MINATTI, 2005

Dos tensoativos orgânicos, o mais utilizado é o sal quaternário de amônio, são geralmente utilizados na transformação das argilas bentoníticas em organofílicas. Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de bentonitas tanto sódicas quanto cálcicas, esses cátions orgânicos substituem os cátions que são facilmente trocáveis, como mostra a Figura 7^[42, 43]. Constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de argilas organofílicas^[44].

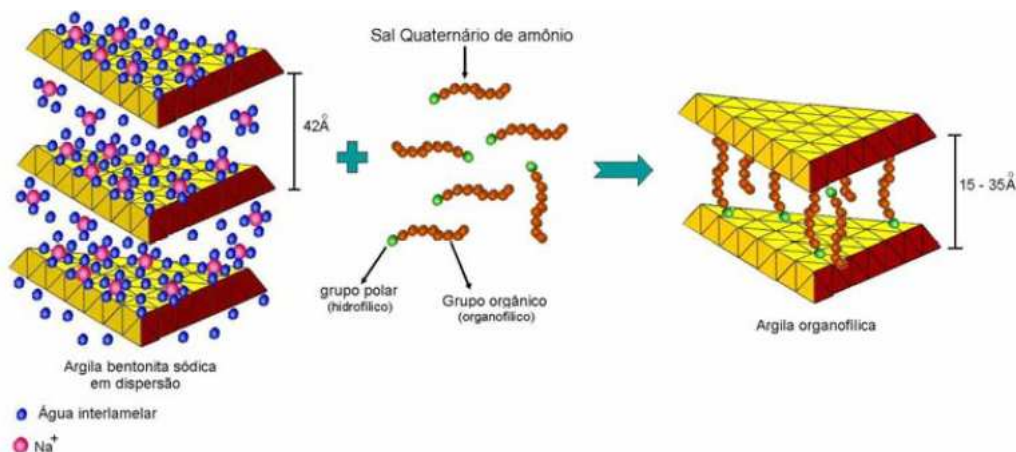


Figura 7. Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila. Fonte: MARTINS, 2007

As cadeias alquílicas do cátion quaternário de amônio estariam estendidas ao longo das faces lamelares das camadas 2:1 e os planos das cadeias zigzag de carbonos estariam paralelos aos planos das faces de oxigênio da camada 2:1^[45]. Os cátions quaternários de cadeia longa, como C₁₆ ou C₁₈, permitem a formação de grandes galerias com maiores diâmetros entre as camadas 2:1 com propriedades hidrofóbicas, ou seja, com aumento do comprimento, isto é, do número de carbonos da molécula linear alquílica é possível conseguir que o cátion quaternário de amônio fique perpendicular ao plano das camadas 2:1 entre as quais está intercalado, provocando com isso um maior inchamento da distância interplanar das argilas^[46].

Por possuírem diversas características e propriedades, os surfactantes se destacam por possuírem uma ampla rede aplicação, sendo mais utilizados em:

- na formulação de xampus, onde o intuito foi avaliar a aplicação do tensoativo Monolaurato de Sorbitan com 80 moles de óxido de etileno (EO), que em solução aquosa apresenta índice “zero” de irritabilidade dérmica e ocular. As propriedades físico-químicas do composto puro e em sistema, contendo Lauril Éter Sulfato de Sódio (SLES), como tensoativo principal, e Alcanolamidas, Cocoamidopropil Betaína e Diestearato de Polietilenoglicol 6000, como coadjuvantes foram estudadas. Os resultados obtidos foram satisfatórios e indicaram que o Monolaurato de Sorbitan 80 EO pode ser empregado como co-tensoativo em

formulações de xampus, reduzindo drasticamente a irritabilidade ocular do tensoativo principal (SLES) e que, na presença dos coadjuvantes estudados, mantém os demais atributos desejáveis da formulação^[49];

- na formulação de detergentes, onde o objetivo foi a incorporação de lauril éter sulfato de sódio em detergentes líquidos para lavagem manual de louças contendo dodecilbenzeno sulfonato de sódio, com propósito de diminuir a irritabilidade. Foram preparadas soluções detergentes em diversas concentrações para analisar suas propriedades, diversas propriedades foram analisadas entre elas o ponto de turvação, viscosidade, os testes de irritabilidade foram realizados no dorso escarificado e íntegro de coelhos albinos Nova Zelândia. Os resultados mostraram que para as proporções e propriedades dos tensoativos avaliados nas formulações detergentes, a substituição parcial de dodecilbenzeno sulfonato de sódio por lauril éter sulfato de sódio mostrou vantagens de maior poder espumante, detergência, espessamento, tolerância à dureza de água e eletrólitos e compatibilidade com a pele^[50];
- obtenção de argilas organofílicas, o objetivo foi o desenvolvimento de argilas organofílicas através da incorporação de tensoativos não iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo. Foram utilizadas três argilas bentoníticas (Cloisite, Brasgel e Argila chocolate), para a organofilização foram usados dois tensoativos Ultramina 20 – amina etoxilada TA20® e Ultramina 50 - amina etoxilada TA50®. Para preparação dos fluidos foram utilizados três líquidos orgânicos dispersantes, o óleo diesel do tipo D, o éster e a parafina. Foi observado que os tensoativos estudados mostraram eficácia no processo de incorporação nas argilas, aumentando de forma notável o espaçamento interlamelar^[51];
- remoção de óleo da água, onde foi usado tensoativo de origem vegetal, OSS (óleo de soja saponificado) e OGS (óleo de girassol saponificado), como coletores, através da flotação em coluna com aeração da suspensão através de uma placa porosa. Foram preparadas emulsões óleo/ água, por agitação mecânica em diferentes concentrações. O óleo foi removido por meio de uma coluna de flotação.

Os resultados foram satisfatórios, pois foi observado que é possível remover óleo de água em um processo de flotação utilizando tensoativo^[52];

- extração/pré-concentração de metais, onde foi investigado o uso do ligante DMIT [4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato] na extração/pré-concentração de íons cobre em meio micelar baseada na técnica do ponto nuvem. Além de ser ambientalmente amigável, a pré-concentração em meio micelar de Cu^{2+} fazendo uso do ligante DMIT pôde ser executada em meio ácido e básico sem alteração da resposta analítica, conferindo alta robustez ao método. Foi constatado que a ampliação do uso do DMIT como ligante de íons metálicos em procedimentos de pré-concentração no ponto nuvem associados à determinação por FAAS é promissora e novos métodos poder ser concebidos, visando melhorias na sensibilidade e seletividade do procedimento analítico^[53].

2.6 SORÇÃO

2.6.1 UM BREVE HISTÓRICO SOBRE ADSORÇÃO

Em meados do século XVIII foram realizadas as primeiras observações quantitativas sobre o estudo da adsorção, essas foram realizadas por Scheele em 1773 e Fontana em 1777 quando foram relatadas experiências sobre a adsorção de gases por carvão e argila^[54].

O termo conhecido como adsorção foi proposto por Bois-Reymond, porém só foi introduzido na literatura por Kayser, desta forma nos anos seguintes o termo isoterma e curva isotérmica passaram a ser usados para descrever resultados das medições de adsorção a temperatura constante. Alguns conceitos teóricos que se tornaram fundamentais para a teoria monomolecular de adsorção também foram desenvolvidos por Kayser^[54].

O termo que se conhece por absorção só veio ser introduzido em 1909 por McBain, para assim determinar que o processo de adsorção ocorre mais rapidamente quando comparado com o processo de absorção, desta forma ele

propôs o termo sorção, inferindo que o mesmo corresponde a adsorção e absorção, ou seja, sorção corresponde a soma dos dois fenômenos, visto que nem sempre é possível fazer uma distinção entre esses dois processos, desta forma em caso de dúvidas deveria ser usado o termo sorção e por conseguinte, os termos absorvente, sorbato. Vale salientar que o termo sorção foi descoberto em 1903 por Tswett, quando utilizou sílica para separar clorofila e pigmentos de plantas, logo esta técnica foi nomeada por ele como cromatografia de adsorção em coluna, sendo esta uma técnica inovadora que deu origem a um novo campo da ciência de superfície^[12, 54].

2.6.2 O PROCESSO DE SORÇÃO

Os argilominerais especialmente os do grupo das esmectitas possuem diversas propriedades, uma das mais importantes é a carga superficial, ou as atividades química de suas superfícies, o que é consequência de um déficit de carga nos argilominerais, devido a uma combinação de defeitos de crescimento, substituições catiônicas e quebras de ligações no retículo cristalino. Desta forma são geradas superfícies internas e externas carregadas negativamente. Para que haja um equilíbrio de suas cargas, essas superfícies tendem a atrair moléculas polares e íons, podendo assim ocorrer interação com diversas substâncias como compostos orgânicos, inorgânicos e água^[55, 56, 57].

A interação que ocorre com as diversas substâncias é conduzida por processos de sorção, sendo um melhor termo que descreve a maneira pela qual ocorre a movimentação de um composto químico de uma fase e acumula-se em outra, por exemplo, o composto migra da fase líquida ou gasosa para a fase sólida^[57]. Porém, deve-se usar esse termo quando existe uma determinada dificuldade de percepção entre os mecanismos de adsorção física, adsorção química, complexação e precipitação, ou seja, sorção representa todo o processo de transferência de matéria para as partículas sólidas envolvendo a adsorção e absorção^[17]. Como é ilustrado na Figura 8.

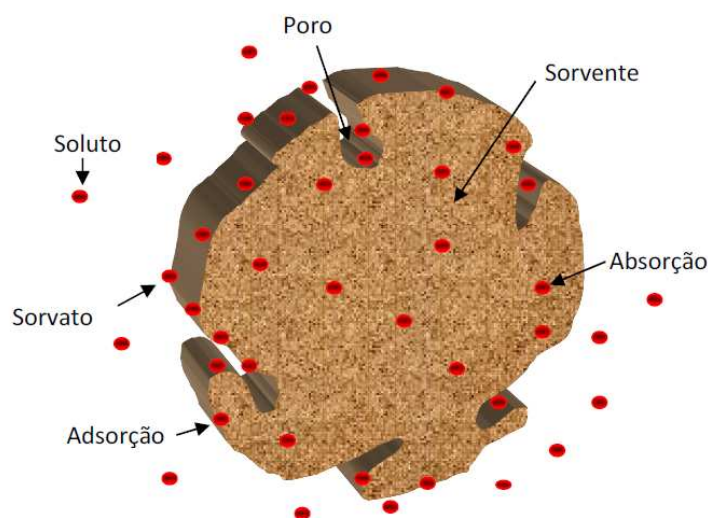


Figura 8. Processos de adsorção e absorção, definição de sorvente, sorvato e soluto. Fonte: ZANELLA, 2012

- A adsorção - ocorre quando um átomo, molécula ou partícula (adsorvato) de uma determinada substância se adere na superfície (adsorvente) de um sólido ou na interface entre dois fluidos, este é um fenômeno bidimensional em oposição a absorção que é tridimensional^[58]. Pode-se classificar o processo de adsorção como fisissorção e quimissorção. A fisissorção ocorre quando entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agem apenas forças de Van der Waals, desta forma as moléculas estão fracamente ligadas à superfície, os calores de adsorção são baixos, aproximadamente -20KJ mol^{-1} , logo essa quantidade de energia é insuficiente para que ocorra a quebra de ligação. A quimissorção ocorre quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, pelo fato de na adsorção química as ligações serem rompidas e formadas, pois é geralmente covalentes, isso faz com que o calor de adsorção seja da mesma ordem dos calores de reação química, apresentando valores de aproximadamente -200KJ mol^{-1} ^[59].
- Absorção – é um processo onde há incorporação de espécies químicas em outra fase semelhante à de um argilomineral. Sendo esta uma característica importante dos argilominerais, ocorrendo quando a

distância interplanar basal é expandida além do seu limite original, isto é em espécies que são expansíveis, sua distância interplanar pode aumentar cerca de 10Å, o que é caracterizado pela absorção de moléculas nos espaços interlamelares, vale ressaltar que esse espaço pode chegar até 19,5Å em algumas esmectitas^[55, 56].

De uma forma geral a adsorção ocorre na superfície do corpo, enquanto que a absorção tem lugar em todo volume do corpo^[58].

A sorção de compostos geralmente depende de vários fatores, como a composição química e iônica, o pH da solução, natureza química e preparação dos argilominerais^[57].

2.6.3 ISOTERMAS DE SORÇÃO

Denomina-se por isoterma de sorção a relação entre a massa de soluto adsorvido e concentração em equilíbrio. Desta forma infere-se que uma isoterma de sorção descreve a relação da concentração de um soluto em duas fases, onde as mesmas estão separadas em equilíbrio a uma temperatura constante^[60].

As isotermas de sorção apresentam inclinações iniciais diferentes, desta forma as isotermas podem ser classificadas em quatro formas, sendo estas^[60]:

- isoterma do tipo S (em forma sigmoidal);
- isoterma do tipo L (tipo Langmuir);
- isoterma do tipo H (alta afinidade);
- isoterma do tipo C (partição constante).

As isotermas de sorção ainda são subdivididas em quatro subgrupos como mostra a Figura 9.

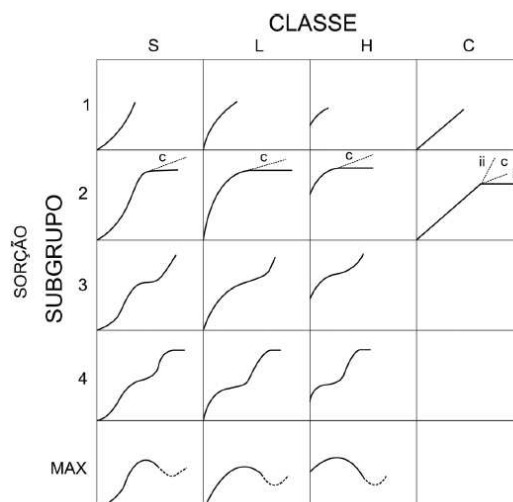


Figura 9. Classificação e subgrupos das isotermas de sorção. Fonte: GILES, 1974

Essas são isotermas que podem ser escritas matematicamente usando equações do tipo funções racionais que normalmente são quocientes de polinômios, compreendendo assim as equações de Langmuir, Langmuir-Two site, Brunauer-Emmett-Teller e a de Farley-Dzombakmorel. Normalmente as equações potenciais consideram funções de potências e contemplam as equações Freundlich, Geral de Langmuir-Freundlich, Geral de Freundlich, a Tóth, a de Redlich-Peterson e de Aranovich-Donhoue, sendo mais frequentemente utilizadas as isotermas de Freundlich, Langmuir e a isoterma do tipo linear que nada mais é do que um caso especial da equação de Freundlich^[61, 62].

Existem vários procedimentos para se obter a sorção. O estudo da sorção pode ser realizado por meio de ensaio de coluna, utilizando-se amostras indeformadas, ou pode-se realizar ensaios em lote, conhecido também como “batch test”, por meio de relações empíricas ou em amostras indeformadas. Vale salientar que entre os ensaios conhecidos, o em lote é usado com mais frequência, visto que permite um maior controle das condições físico-químicas, como o pH, Eh, etc., sendo este bastante usado em laboratório com intuito de obter parâmetros de sorção. É um método que consiste na colocação de uma determinada massa de substrato em contato e agitação contínua com soluções contaminantes em concentrações variadas. Esses

ensaios podem ser realizados de duas formas: (a) a massa do substrato é mantida constante e varia-se a concentração do soluto em solução ou (b) as razões do substrato/solução podem variar enquanto que a concentração é mantida constante^[61].

O extrato aquoso, isto é a quantidade da espécie química sorvida pelo solo pode ser analisado usando a Equação 1:

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot 1000}{M} \quad (1)$$

Onde,

S= massa de soluto adsorvido por unidade de massa do sólido (µg/g);

C₀= concentração inicial da solução (mg/ L);

C_e= concentração final da solução em equilíbrio (mg/L);

V= volume da solução que foi utilizada no experimento (L);

M= massa de sólido (g).

2.6.4 MODELOS MATEMÁTICOS DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO E SUAS REPRESENTAÇÕES

Os modelos matemáticos usados na modelagem da sorção podem ser de dois tipos: empíricos e químicos^[61].

Um gráfico conhecido como isoterma de sorção pode ser obtido, colocando-se em um diagrama cartesiano os respectivos valores de S (massa de soluto adsorvido por unidade de massa do sólido) e C_e (concentração final da solução em equilíbrio). Obtendo as isotermas é necessário selecionar uma representação matemática, muitas são as equações, que podem ser utilizadas, porém as mais conhecidas são:

Linear- este modelo prevê em concentrações infinitamente crescente a sorção do soluto e pode ser representado por meio da Equação 2:

$$S = K_d \cdot C_e \quad (2)$$

Onde K_d corresponde ao coeficiente de distribuição expressos pelo coeficiente angular da reta (L/g), conforme a Figura 10.

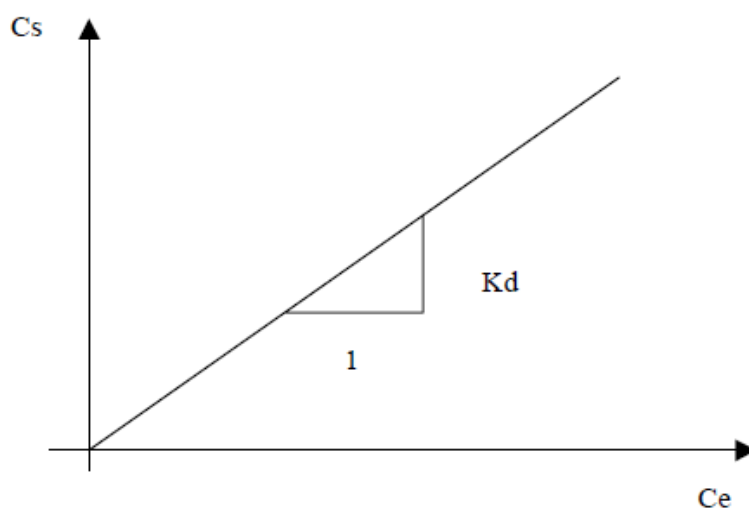


Figura 10. Isotherma Linear de Sorção ($C_s = K_d \times C_e$). Fonte: COSTA, 2002

Visto que alguns materiais têm capacidade limitada de sorção, o modelo linear se torna muitas vezes impróprio, mas se o propósito é analisar baixas concentrações este modelo pode ser adotado^[61].

Freundlich- esta modelagem surgiu como uma alternativa para melhor representar os processos sorcivos que possuem uma forma curvilínea, quando plota-se o gráfico $S \times C_e$, e pode ser representada pela Equação 3.

$$S = K_f \cdot C_e^N \quad (3)$$

K_f e N são coeficientes que dependem do soluto, natureza do meio poroso e condições do ambiente, N ainda é considerado como sendo o coeficiente exponencial de Freundlich, através do valor de N é possível especificar o tipo de sorção, pois quando $N > 1$ considera-se a sorção favorável,

para $N < 1$ a sorção é dita desfavorável, vale salientar que quando $N = 1$ a sorção se torna igual ao modelo linear e o coeficiente K_f é substituído por K_d [13, 61].

Estes parâmetros podem ser obtidos, transformando a equação acima para forma logarítmica, por intermédio de regressão representada pela Equação 4.

$$\log S = N \cdot \log C_e + \log k_f \quad (4)$$

Assim como mostra a Figura 11, N é o coeficiente angular da reta e o $\log k_f$ corresponde ao intercepto no eixo das ordenadas de um diagrama $(\log S) \times (\log C_e)$.

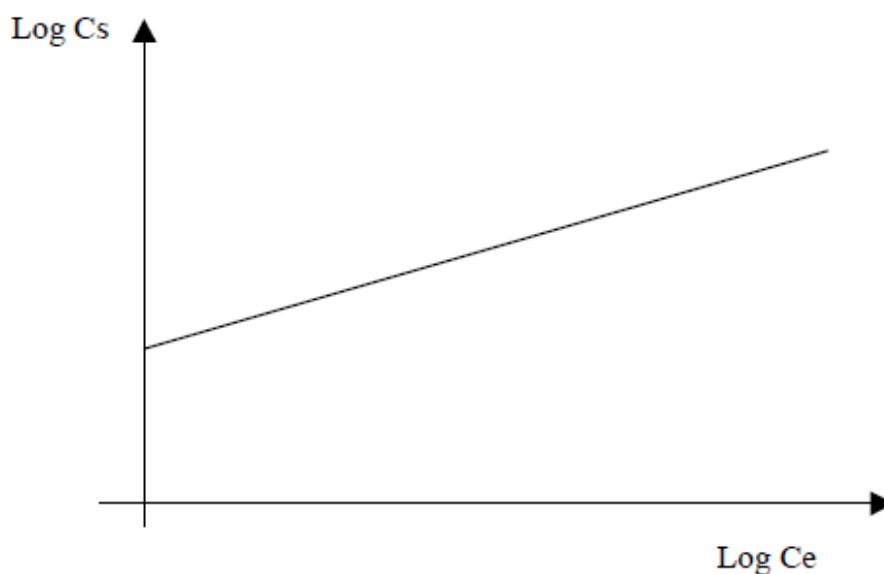


Figura 11. Isoterma de Freundlich. Fonte: COSTA, 2002

2.6.4.1 A IMPORTÂNCIA DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO K_d

Como já mencionado as isotermas são modelos que traduzem as relações entre a massa de soluto sorvida e a concentração em equilíbrio, onde as constantes de cada modelo variam de acordo com o tipo de argila e com o tipo de tensoativo usado. Para se determinar, os valores das constantes são necessários realizar alguns ensaios, logo esses valores só se aplicam nas

condições em que foram realizados tais ensaios e geralmente não são uma representação fiel das encontradas no campo. Essa é uma das razões pela quais as isothermas devem ser usadas apenas como representação qualitativa da situação^[63].

De uma forma generalizada os fenômenos conhecidos por sorção, é comumente quantificado por meio do coeficiente de distribuição (K_d) que é definido como a razão entre a quantidade do adsorvato adsorvido por unidade de massa de sólido para a quantidade do adsorvato que permanece em solução em equilíbrio^[64]. Sendo também um dos parâmetros mais importantes usado para estimar a migração de plumas de contaminação, como mostram as Figuras 12 e 13.

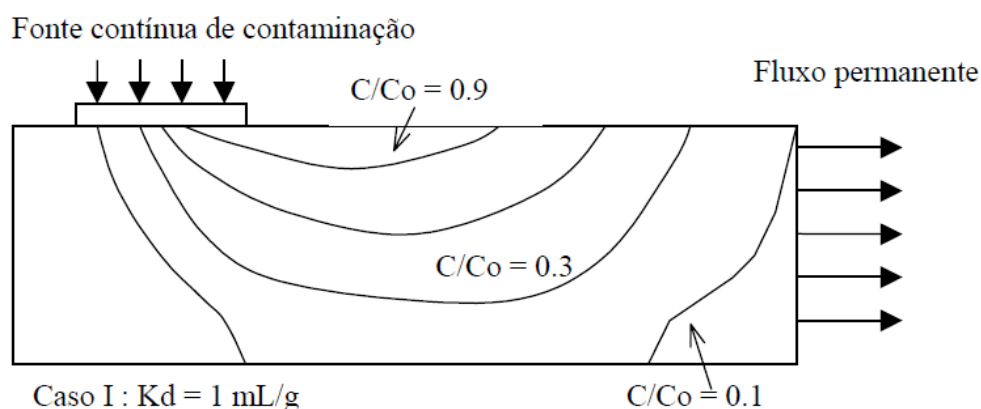


Figura 12. Influência do parâmetro K_d na migração de contaminantes: $K_d = 1 \text{ mL/g}$. Fonte: COSTA, 2002

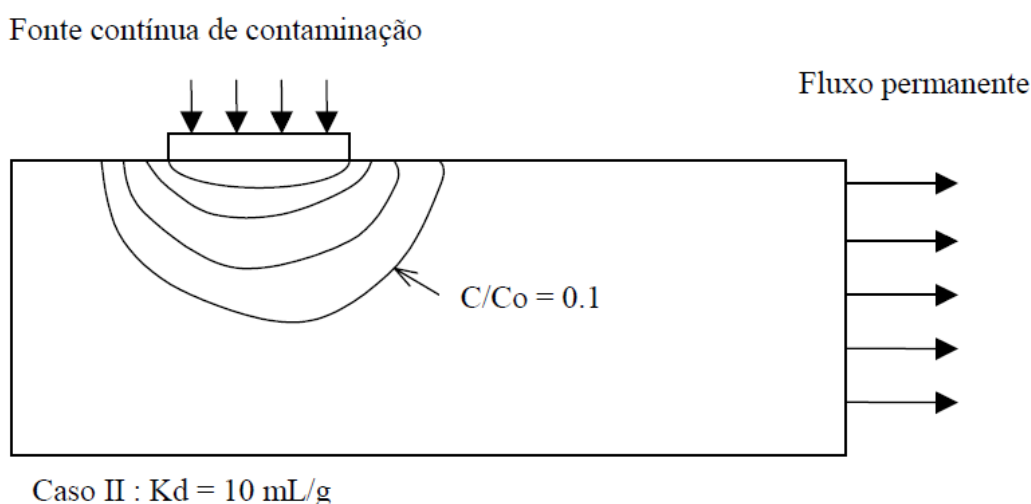


Figura 13. Influência do parâmetro K_d na migração de contaminantes: $K_d = 10 \text{ mL/g}$. Fonte: COSTA, 2002

Quando o coeficiente assume valores baixos, indica que a sorção é baixa como mostrado na Figura 12, onde se tem um maior avanço da pluma de

contaminação. No entanto na Figura 13 o valor de K_d é dez vezes maior e como consequência uma parcela mais significativa de da massa do contaminante fica retida na fase sólida^[65].

Para o ensaio em lote (batch test), que é o método de laboratório mais comum para determinar K_d , o valor desse é determinado pela inclinação da reta^[64], como mostrado na Figura 10.

Estudo envolvendo o processo de sorção vem sendo bastante estudado e apresentando sucesso em diversas áreas da ciência, tais como:

- na sorção de nitrato em solução aquosas, onde foi verificado a capacidade de sorção do carvão granular comercial ativado e modificado quimicamente com CaCl_2 . As isothermas de sorção foram obtidas através de ensaios em bateladas, que foi realizado variando a concentração de nitrato e mantido constante a massa do sorvente, após passar 30min em agitação, a suspensão foi filtrada e alíquotas de 50mL foram retiradas e quantificadas por meio de absorbância no espectrofotômetro. Os resultados foram satisfatórios removendo até 71% do nitrato^[12];
- na sorção de pesticida, cujo objetivo foi avaliar a sorção do imazaquin (pesticida) em solos com diferentes características granulométricas, químicas e mineralógicas por meio de isothermas e estudos de cinética. Nas isothermas foram utilizadas cinco concentrações do imazaquin, os dados foram ajustados à equação de Freundlich, obtendo os parâmetros de sorção. Os resultados mostraram que a menor sorção foi verificada no solo com mais baixos teores de argila^[66];
- na sorção de fósforo, com intuito de quantificar a sorção e dessorção de fósforo e avaliar as interações entre estes e os atributos físicos e químicos dos solos. O estudo foi realizado em sete solos originalmente sob vegetação de Cerrado e em áreas não antropizadas. Os valores de sorção obtidos foram ajustados à isoterma de Langmuir. A maioria dos solos do Cerrado estudados apresentaram alta sorção de P, correlacionando aos atributos químicos e físicos do solo, como argila, silte, V, pH, MO e areia^[67];
- na sorção de metais por bactérias, onde o objetivo foi estudar a sorção de cobre e manganês por bactérias vivas, as bactérias utilizadas

foram isoladas de rizoplane de trigo, e pertencem aos gêneros **Bacillus** e **Pseudomonas**, quantificou-se o Cu^{2+} e Mn^{2+} retirados por um **Bacillus** sp. e uma **Pseudomonas** sp., isolados da rizosfera de trigo, de uma solução de cloreto dos metais, determinando-se a quantidade de metal restante no sobrenadante, após centrifugação. Foi usado delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições. Ensaíram-se efeito dos teores de cobre e manganês, do pH e do tempo de crescimento bacteriano. Foi observado que o **Bacillus** sorveu mais cobre e manganês do que **Pseudomonas**. Em todas as concentrações desses metais. A sorção de cobre por ambas as bactérias apresentou maiores incrementos do que manganês com aumento dos teores desses metais na solução^[68];

- na sorção de tensoativo não iônico, onde foram usados seis tipo de adsorvente, óxido de alumínio, óxido de ferro, óxido de silício, caulinita, bentonita e uma amostra de terra vermelha, o tensoativo usado foi o polietileno glico mono-p-nonilfenil éter. O estudo de sorção foi realizado por meio de ensaio em lote. Foi inferido que o solo com maior capacidade de sorção foi o de maior relação entre silício: alumínio e ferro^[69].

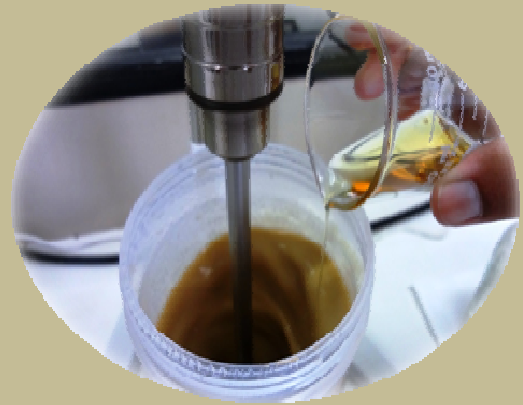
De forma geral e resumida nessa revisão foi apresentada uma breve definição de argilas e argilominerais, onde foi tratado com maior evidencia os argilominerais do grupo das esmectíticas que são constituídos de duas folhas tetraédricas de silicato e uma folha octaédrica central que são unidas entre si por oxigênio. Dentre as argilas que fazem parte desse grupo de argilomineral estão as bentoníticas, onde algumas características como a capacidade de troca catiônica (CTC), a capacidade de inchamento, foram abordadas. As argilas bentoníticas são bastante usadas no processo de organofilização, justamente por apresentar uma alta capacidade de troca de cátions. Quando tratadas com tensoativo elas argilas passam por um processo chamado de organofilização, o que as faz deixar de ser hidrofílica e passar a ser então uma argila organofílica, que por sua vez vem sendo empregada em diversos ramos industriais, fato esse que tem aumentado o interesse de muitos pesquisadores sobre seu processo de obtenção. Como o processo de organofilização envolve a intercalação e adição de tensoativo na argila, por meio dos estudos de sorção

e das isothermas de sorção é possível determinar quantitativamente quanto do tensoativo foi incorporado na argila e como esse foi incorporado, pois a partir dos dados experimentais obtidos é possível fazer ajustes utilizando equações matemáticas e assim obter coeficientes como o K_d que determinam a capacidade de sorção da argila, porém vale salientar que cada argila possui propriedade diferente desta forma os valores desses coeficientes mudam de acordo com o tipo de argila, concentração de argila, tipo de tensoativo utilizado e concentração de tensoativo utilizado.



CAPÍTULO 3

Experimental



3. EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais utilizados na síntese e obtenção das argilas organofílicas. Serão ainda descritos os meios de caracterização físicos e mineralógicos das argilas.

3.1 MATERIAIS

- Argila Bentongel (BT) do fabricante Bentonisa, proveniente de Boa Vista-PB;
- Brasgel PA (BG) do fabricante Bentonit União Nordeste, proveniente do município de Boa Vista-PB;
- Praepagem WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 81,26% de matéria ativa, fornecido pelo fabricante CLARIANT, localizada São Paulo, SP;

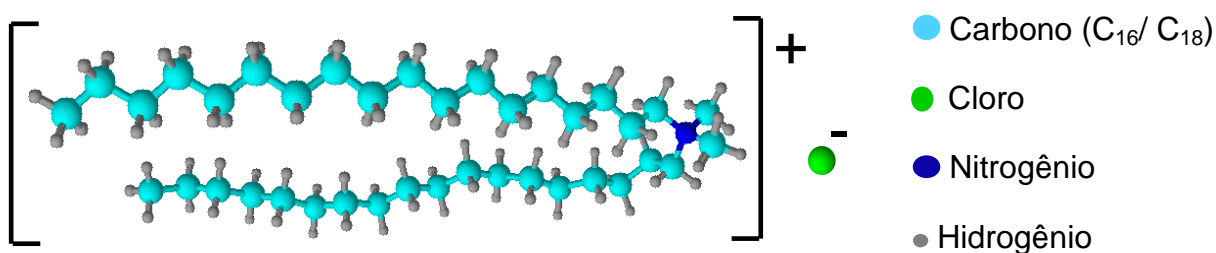


Figura 14. Estrutura molecular do tensoativo praepagem WB

- Amina Etoxilada de grau 5 TA 50® com 100% de matéria ativa, da empresa Oxiteno, localizada no município de Mauá (SP);

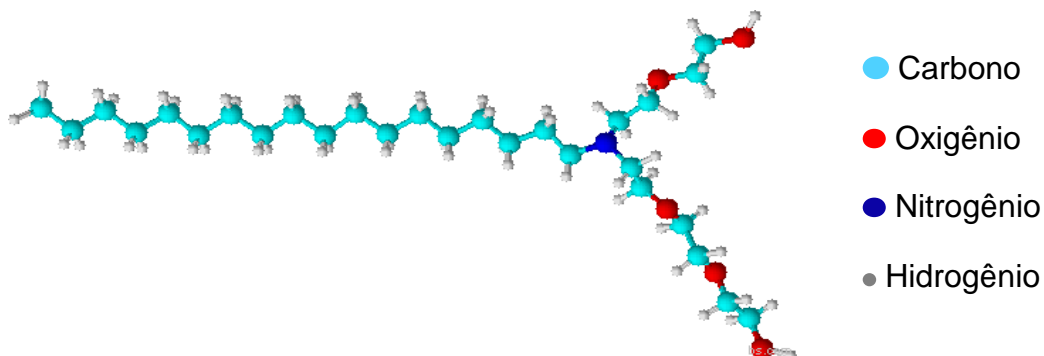


Figura 15. Estrutura molecular do tensoativo amina etoxilada TA 50

- Azul de metileno – 0,01N;
- Ácido clorídrico HCl - 2N;
- Ácido clorídrico HCl - 1N;
- Carbonato de sódio Na_2CO_3 -1N.

3.2 METODOLOGIA

O esquema da Figura 16 mostra as etapas realizadas para o desenvolvimento da pesquisa.

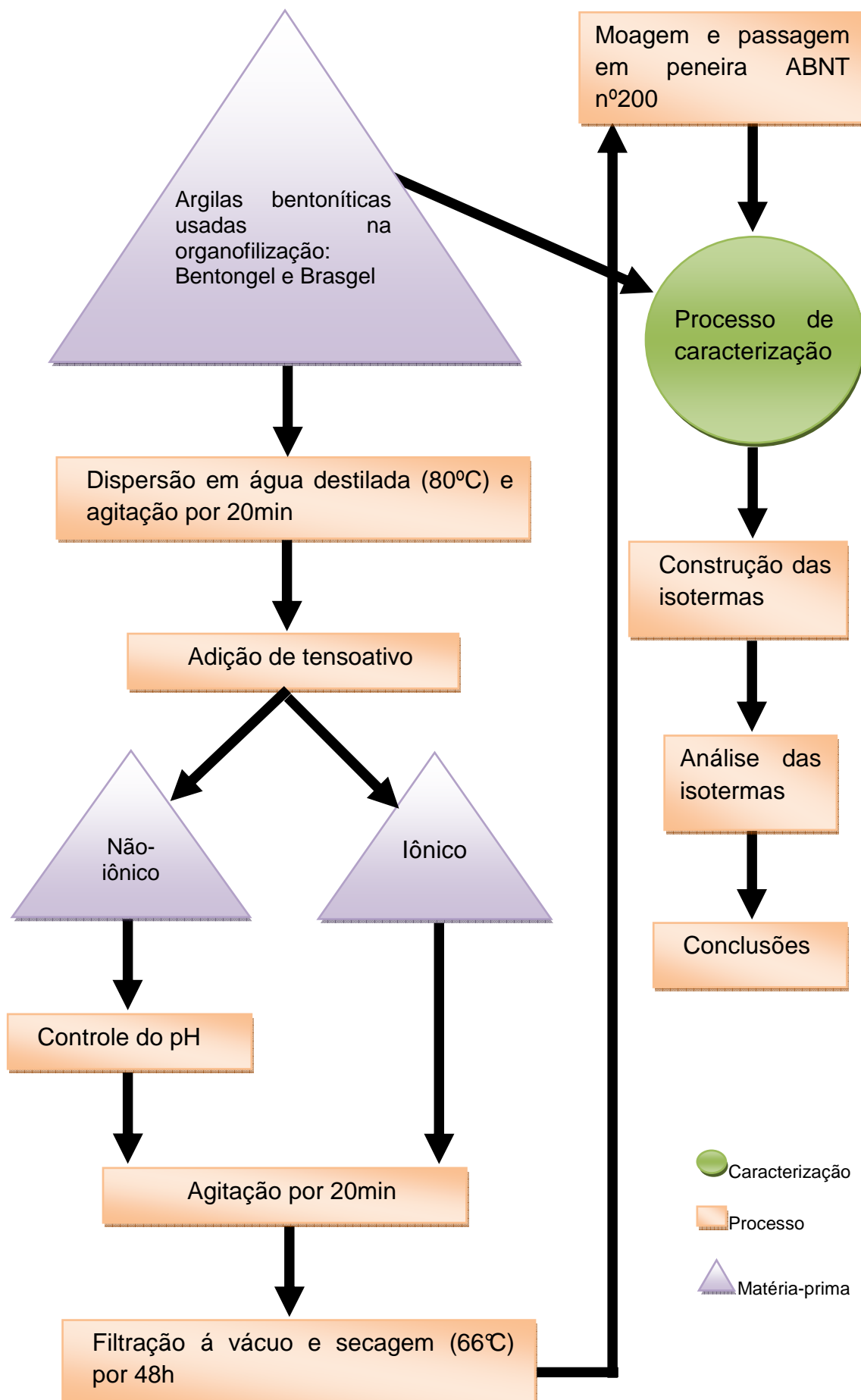


Figura 16. Esquema das etapas de realização do trabalho

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS BENTONÍICAS

As amostras de argilas estudadas no presente trabalho foram caracterizadas física e mineralogicamente através dos seguintes métodos, capacidade de troca catiônica (CTC), esta determinada pela técnica que envolve adsorção do azul de metileno^[70], difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (ATD), análise granulométrica por difração a laser (AG) e análise química por fluorescência de Raios X (EDX).

3.2.1.1 CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)

A capacidade de troca de cátions das argilas foi determinada através da técnica de adsorção de azul de metileno^[70]. Que consistiu em 0,5000g da argila e adiciona-la em béquer contendo 300mL de água destilada ou deionizada, a suspensão foi mantida em agitação, utilizando um agitador magnético, foi adicionado gota a gota solução de Na₂CO₃ de concentração 1N até o pH da suspensão chegar a aproximadamente 9, a agitação foi mantida por 5min, em seguida foi adicionado gota a gota solução de HCl de concentração 1N até que o pH da solução baixe para 3,5 onde se supõe que o azul de metileno apresente os melhores resultados. Após o controle do pH a suspensão foi titulada com a solução de azul de metileno da seguinte forma: a solução de azul de metileno de concentração 0,01N foi adicionada inicialmente de 2,0 em 2,0mL, sendo que após cada adição de azul de metileno, a suspensão da argila foi mantida em agitação por 5min e com auxílio de uma bagueta de vidro, foi pingado uma gota da suspensão em papel de filtro Whatman nº 50. Este procedimento foi realizado até que uma leve coloração aparecesse ao redor do círculo formado pela argila. Ao aparecer o anel azulado, e este persistir, a CTC foi calculada utilizando a Equação 5.

$$C.T.C = \frac{V \times C \times 100}{\text{Massa de amostra seca (g)}} \quad (5)$$

3.2.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X das argilas foram obtidos através de uma difratômetro de marca Siemens D-5000, como mostrado na Figura 17. Onde inicialmente as argilas organofílicas e as argilas bentoníticas foram passadas na em peneira ABNT nº 200 (74nm), em seguidas foram prensadas através de um processo manual em um porta amostra de Al, utilizou uma faixa de $2\theta = 1,5^\circ - 10^\circ$ para as argila organofílicas e para as argilas bentoníticas $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$, com uma radiação de $K\alpha$ do Cu, correspondente a $1,5418\text{\AA}$ de comprimento e uma corrente de 30mA e 40mA. As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.



Figura 17. Difratômetro Siemens D-5000. Fonte: Registrado pela autora

3.2.1.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)

As curvas termogravimétricas foram obtidas através do sistema de análises térmicas Shimadzu TA 60H (Figura 18), onde 15,0000mg das argilas tanto das bentoníticas quanto das organofílicas foram postas num cadinho de platina utilizando um padrão de óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado na mesma proporção (15,0000mg). A uma razão de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ com uma atmosfera de ar comprimido, a temperatura variou da ambiente até 1000°C para as argilas bentoníticas e até 900°C para as argilas organofílicas.



Figura 18. Aparelho de análise térmica DTG 60H. Fonte: Registrado pela autora

3.2.1.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO A LASER (AG)

O tamanho das partículas foi determinado através de um analisador por difração a laser, 1064 da CILAS (Figura 19). A amostra foi submetida usando o meio de dispersão líquida. As amostras de argilas Bentongel e Brasgel foram previamente passadas em peneira ABNT nº 200 (74nm), posteriormente 5,0000g de argila foi dispersa em 250mL de água destilada sob agitação por 5min. Uma determinada quantidade foi separada e adicionada em um dispersor

ultra sônico. Vale salientar que foi adicionado 8,90mL de defloculante, sendo este o hexametáfosfato de sódio.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB



Figura 19. Granulômetro a laser CILAS 1064. Fonte: Registrado pela autora

3.2.1.5 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (EDX)

As argilas reservadas para análise química foram passadas em peneiras ABNT nº 200 (74nm). Cada amostra foi preparada na forma de pastilha de 10mm, prensadas através da prensa espectrométrica PCA 40. Em seguida foram submetidas a caracterização química pela técnica de fluorescência de raios x, usando o aparelho EDX 720 da Shimadzu (Figura 20), onde a geração de raios X é realizada por meio de um tubo com alvo de ródio (Rh).



Figura 20. Amostra sendo prensada (à esquerda) e aparelho de fluorescência de raios x EDX 720 (à direita). Fonte: Registrado pela autora

3.2.2 PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO

3.2.2.1 QUANTIDADE DE MODIFICADOR ORGÂNICO A SER INCORPORADO NA ARGILA

No processo de organofilização foram utilizadas duas argilas, sendo essas Bentongel e Brangel, que foram organofilizadas com dois sais quartenário de amônio, o TA 50 (com 100% de matéria ativa) e o WB (com 81,26% de matéria ativa).

Para preparações das dispersões foram utilizadas cinco concentrações (concentração porcentual em massa) diferentes de argila, onde essas foram variadas de 3,16%-7,16%. Cada concentração de argila foi organofilizada como quatro concentrações diferentes de tensoativo, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Relação entre massa de WB incorporado na argila e massa de argila seca

Teor de WB	Quantidade de WB (g)/100g de argila	mEq de WB/100g de argila seca	Razão entre a CTC da argila e mEq de WB
Teor 1	40,00	105,00	1,25
Teor 2	47,00	122,00	1,46
Teor 3	53,00	139,00	1,67
Teor 4	60,00	157,00	1,88

A exemplificar: BT_3,16_1_WB significa, argila organofilizada a partir da argila Bentongel de concentração 3,16% com o teor 1 de WB que corresponde a 105 mEq/100g de argila seca. BG_3,16_1_WB, corresponde a argila que foi organofilizada a partir da argila Brasgel de concentração 3,16% com o teor 1 de WB. Desta forma procede para as demais concentrações de argilas que foram utilizadas no processo de organofilização.

Como o tensoativo TA 50 é um tensoativo não iônico a o processo de organofilização ocorre por meio de adsorção, isto é, íons do tensoativo são adsorvidos e desta forma não ocorre uma reação de troca de cátions, desta forma a concentração de TA 50 não foi relacionada com a CTC, sendo assim considerou-se a concentração do TA 50 em termos de g de tensoativo/g de argila, conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Relação entre massa de TA 50 incorporado na argila e massa de argila seca

Teor de TA50	Quantidade de TA50 (g)/100g de argila
Teor 1	40,00
Teor 2	47,00
Teor 3	53,00
Teor 4	60,00

A exemplificar: BT_3,16_1_TA , que significa argila organofilizada a partir da argila Bentongel de concentração 3,16% com o teor 1do tensoativo

TA-50, que corresponde a 40g de TA-50/100g de argila seca. BG_3,16_1_TA, corresponde a argila que foi organofilizada a partir da argila Brasgel de concentração 3,16% com o teor 1 de TA 50. Vale salientar que esta nomenclatura procede para as demais concentrações de argilas que foram utilizadas no processo de organofilização.

3.2.2.2 ORGANOFILIZAÇÃO DAS ARGILAS

Para a preparação das dispersões foram utilizados teores de 3,16-7,16% em peso da argila bentonítica, que foram dispersas em água destilada a uma temperatura de 80°C (temperatura da água antes de adicionar a argila), a mistura foi mantida em agitação a uma velocidade de aproximadamente 1900rpm, durante 20min (necessário para que ocorra a dispersão da argila), a como mostra a Figura 21.



Figura 21. Dispersão da argila em água. Fonte: Registrado pela autora

Após o processo de dispersão o tensoativo foi adicionado aos poucos, variando seu teor de conforme a Tabela 1 para o tensoativo WB e de conforme

a Tabela 2 para o TA 50, que por se tratar de um tensoativo não-iônico. O pH do meio foi controlado com HCl 2N até pH 7,0 (neutro), como pode ser observado na Figura 22.

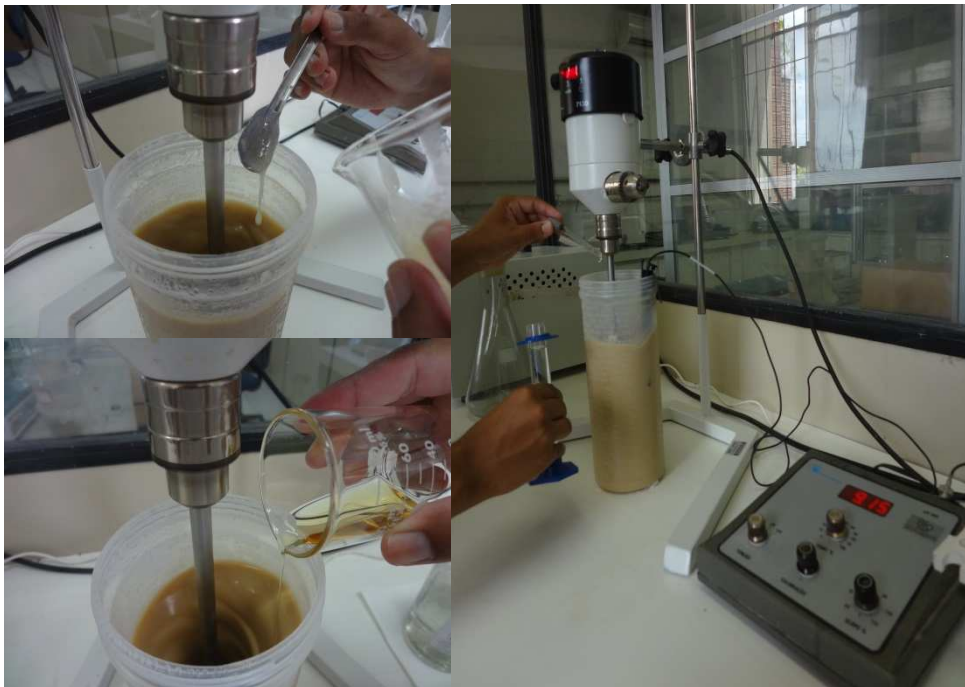


Figura 22. Adição de tensoativos e controle do pH quando foi utilizado tensoativo não-iônico. Fonte: Registrado pela autora

A agitação foi mantida por 20min, e em seguida filtrou-se a dispersão em funil de Büchner, onde este estava acoplado a bomba à vácuo, Figura 23.



Figura 23. Processo de filtração da argila organofílica. Fonte: Registrado pela autora

Decorrida a etapa de filtração a argila organofílica foi seca à 66°C em estufa de ventilação por um período de 48h, na Figura 24 observa-se a argila antes e depois do processo de secagem.



Figura 24. À esquerda, argila organofílica antes de ser seca a 66°C e à direita argila organofílica seca a 66°C. Fonte: Registrado pela autora

Como pode ser observada na Figura 24, a amostra torna-se um aglomerado de argila. Esse aglomerado é desfeito moendo as argilas organofílicas obtidas após serem secas, em um moinho de disco mostrado na

Figura 25, em seguida as argilas foram moídas manualmente em um almofariz manual e passadas em peneira ABNT nº 200 (74µm).



Figura 25. Moinho de discos. Fonte: Registrado pela autora

3.2.3 ISOTERMAS DE SORÇÃO

O procedimento usado para o estudo da sorção foi o ensaio em lote, que consistiu na colocação de uma determinada massa de argila em contato e agitação contínua com soluções contendo quantidades crescente de tensoativo, onde a concentração desse foi variada como mostrado na Tabela 1 para o tensoativo iônico (WB) e na Tabela 2 para o tensoativo não-iônico (TA 50). Para ambos, levou-se em consideração a relação 100g de argila seca utilizada para organofiliação da argila. A dispersão foi filtrada e a concentração de tensoativo adsorvido na superfície da argila foi determinada por meio da análise termogravimétrica (TG). A quantidade de tensoativo adsorvido na argila foi analisado usando a Equação 1.

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot 1000}{M} \quad (1)$$

Onde, S= massa de soluto adsorvido por unidade de massa do sólido (µg/g);
C₀= concentração inicial da solução (mg/L); C_e= concentração final da solução

em equilíbrio (mg/L); V= volume da solução que foi utilizada no experimento (L); M= massa de sólido (g).

Um gráfico conhecido como isoterma de sorção foi obtido, colocando-se em um diagrama cartesiano onde respectivos valores de S (massa de soluto adsorvido por unidade de massa do sólido) e C_e (concentração final da solução em equilíbrio) que foi calculada subtraindo a quantidade de tensoativo sorvido na amostra de argila pela quantidade que pesada (considerando o que restou de tensoativo no béquer durante a adição) baseando-se na quantidade de tensoativo adicionado no processo de organofilização. A modelagem da sorção foi obtida através do ajuste de parâmetros de modelos matemáticos conhecidos aos dados experimentais, usando as seguintes equações:

Linear- este modelo prevê em concentrações infinitamente crescente a sorção do soluto e pode ser representado pela Equação 2:

$$S = K_d \cdot C_e \quad (2)$$

Onde K_d corresponde ao coeficiente de distribuição expresso pelo coeficiente angular da reta (L/g)

Freundlich- esta modelagem surgiu como uma alternativa para melhor representar os processos sorcivos que possuem uma forma curvilínea, quando plota-se o gráfico S x C_e , e pode ser representada pela Equação 3:

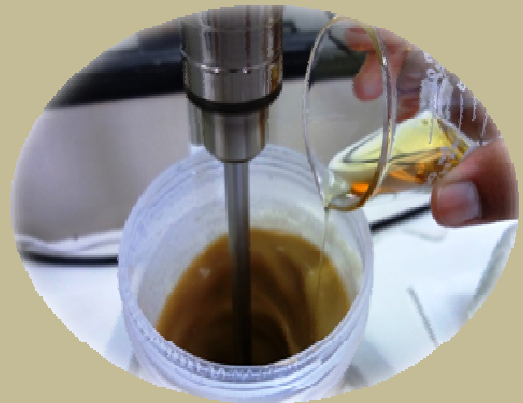
$$S = K_f \cdot C_e^N \quad (3)$$

K_f corresponde ao coeficiente de partição de Freundlich (cm^3/g) e N é considerado como sendo o coeficiente exponencial de Freundlich, através do valor de N é possível especificar o tipo de sorção, pois quando $N > 1$ considera-se a sorção favorável, para $N < 1$ a sorção é dita desfavorável e quando $N = 1$ a sorção se torna igual ao modelo linear.



CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ATRIBUTOS DAS ARGILAS

4.1.1 CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)

Os resultados da capacidade de troca cátions das argilas bentoníticas que foram objetos de estudos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Capacidade de troca de cátions das argilas bentoníticas

Amostra	Capacidade de troca de cátions (mEq/100g)
Bentongel	83,5
Brasgel	84,0

Vale salientar que ambas as argilas apresentam resultados bastante semelhantes entre si, e resultados satisfatórios quando comparados com das argilas esmectitas, pois estão dentro da faixa de CTC dessas argilas que varia de 80 a 150mEq/100g^[2], esses resultados foram similares aos encontrados na literatura^[71].

4.1.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Nas Figuras 26 e 27 estão representados os resultados de termogravimetria das argilas Bentongel e Brasgel.

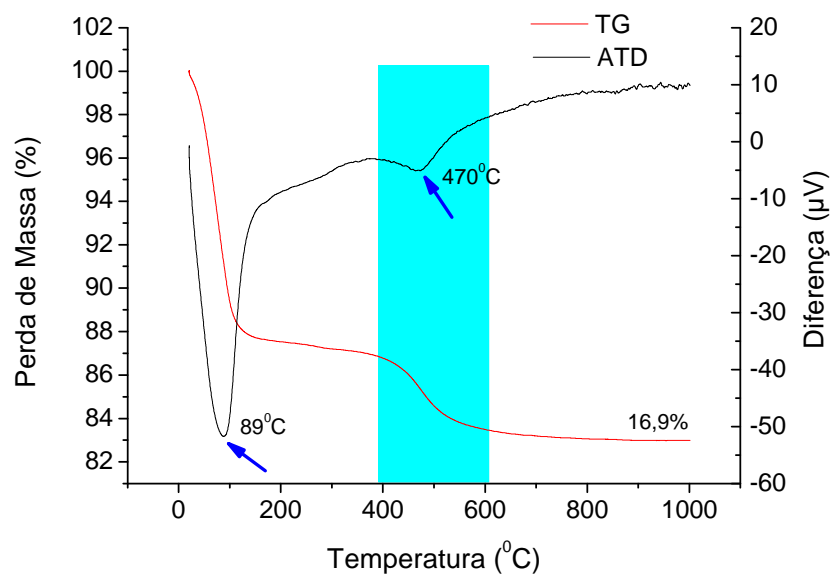


Figura 26. Análise térmica da argila Bentonite não organofilizada

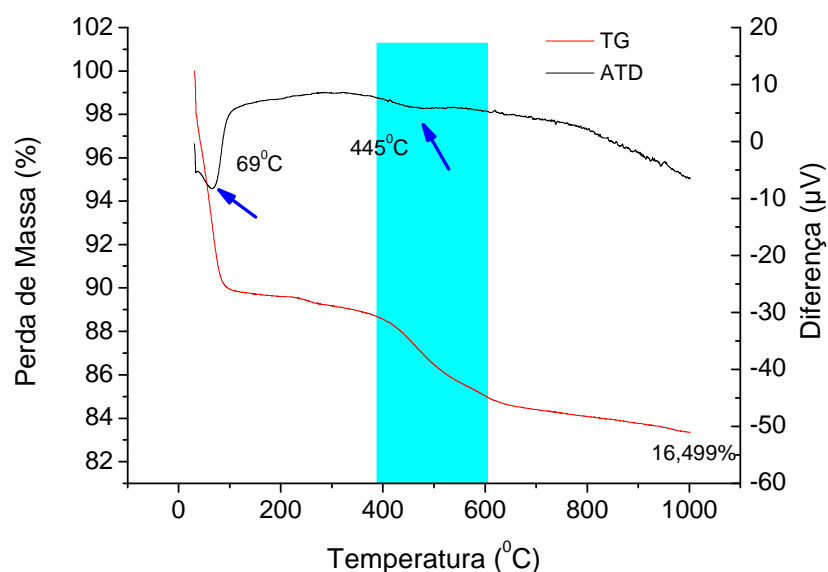


Figura 27. Análise térmica da argila Braggite não organofilizada

Por meio da curva de ATD das argilas Bentonite e Braggite, algumas transformações térmicas podem ser observadas. Um grande pico único endotérmico com máximo em 89°C e 69°C pode ser observado respectivamente na argila Bentonite e Braggite, podendo esse ser caracterizado pela presença de água livre e adsorvida, pois as montmorilonitas apresentam perda de água livre e/ou adsorvida abaixo de 100°C^[72]. Vale

salientar que sódio, potássio e cério apresentam apenas um pico único de perda de água adsorvida, que diferentemente do cálcio e magnésio apresentam picos duplos ou triplos^[2]. Desta forma infere-se que as argilas utilizadas são argila sódicas. Observa-se ainda uma suave banda endotérmica em 470°C na argila Bentongel e 445°C na Brasgel, podendo ser das hidroxilas presentes nas folhas octaédricas, visto que dados da literatura constam que a região de desidroxilação da argila bentonítica está entre 400-600°C, vale salientar que o fato das argilas apresentarem uma banda suave nessa região signfias que as mesmas são ricas em ferro^[2, 73]. Quanto aos resultados das análises térmicas, observar-se uma perda total de massa 16,9% e 16,5%, respectivamente na argila Bentongel e Brasgel.

4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Na Figura 28 estão representados os difratogramas das argilas que foram objetos de estudos.

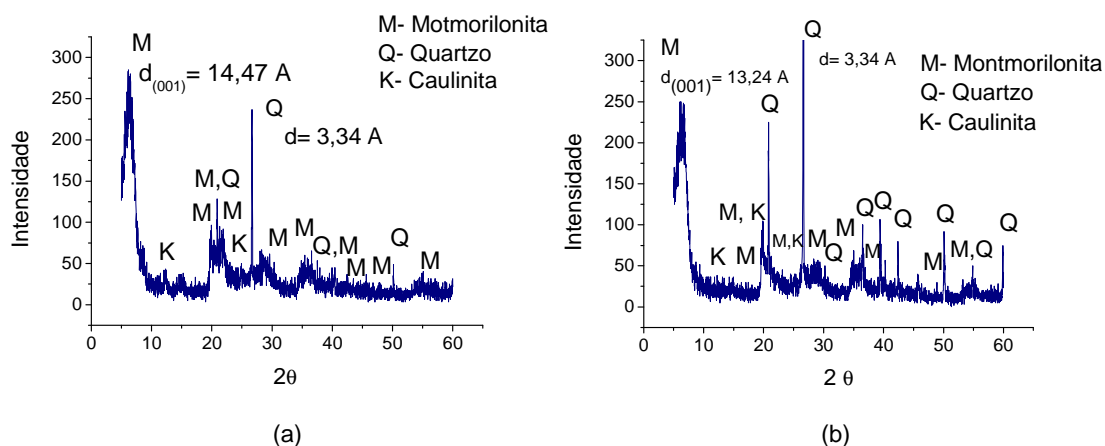


Figura 28. (a) Difratograma da argila Bentongel não organofilizada e (b) Difratograma da argila Brasgel não organofilizada

Em ambos os difratogramas a presença do argilomineral montmorilonita, é caracterizado pela distância interplanar de 14,47Å na argila Bentongel, e por uma distância interplanar de 13,24Å na argila Brasgel que são referentes ao plano (001). A presença do quartzo nas argilas é caracterizada pela distância interplanar de 3,34Å, entre outras, em ambas as argilas, Além do quartzo que é

considerado como impureza pode-se identificar também a caulinita, sendo ambos impurezas normalmente encontradas em argilas bentoníticas^[74, 75].

4.1.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO DE LASER (AG)

Estão representadas nas Figuras 29 e 30 os resultados da distribuição granulométricas das argilas Bentongel de Brasgel respectivamente.

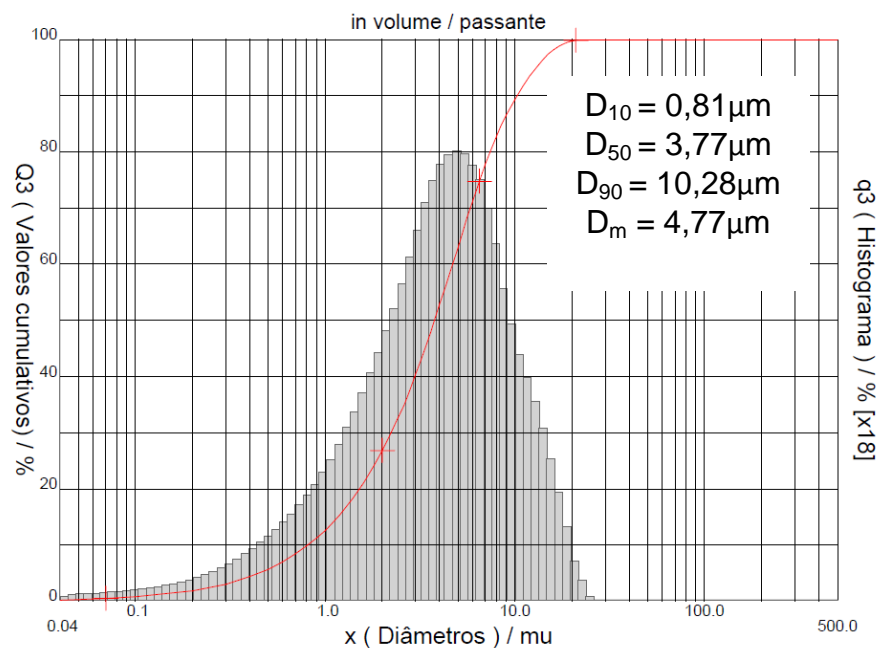


Figura 29. Resultado da análise granulométrica da argila Bentongel

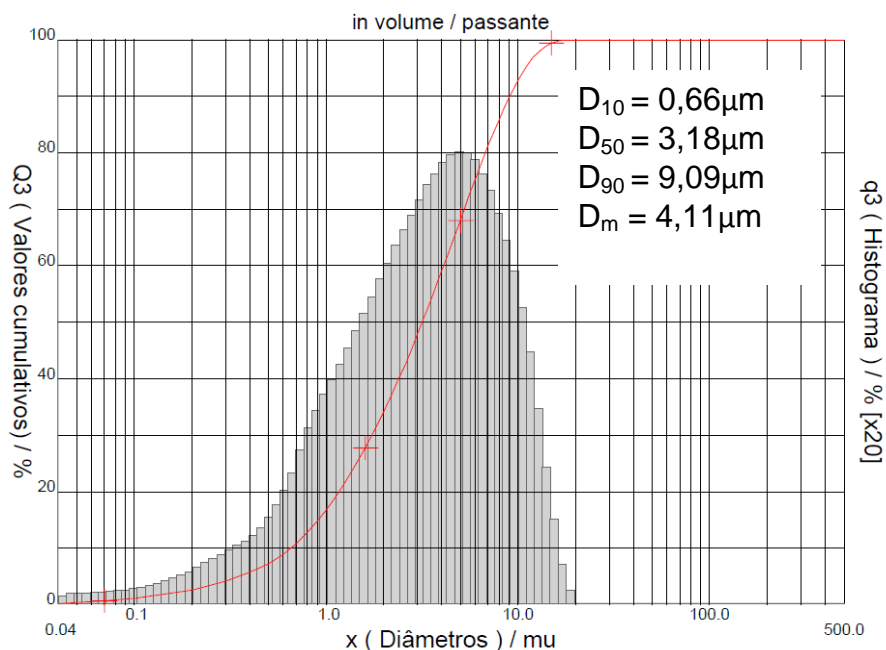


Figura 30. Resultado da análise granulométrica da argila Brasgel

Através da análise granulométrica da argila Bentongel representada na Figura 29, observa-se que o diâmetro médio das partículas é de $4,77\mu\text{m}$, onde 26,9% da massa possui diâmetro equivalente abaixo de $2,00\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, diâmetro a 50% de $3,77\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre $4,00$ e $6,00\mu\text{m}$.

Analisando a Figura 30, observa-se que o diâmetro médio das partículas da argila Brasgel foi de $4,11\mu\text{m}$, as partículas que correspondem a fração de argila são aquelas que apresentam diâmetros abaixo de $2,00\mu\text{m}$, dessa forma 34,2% da massa apresentou diâmetro abaixo de $2,00\mu\text{m}$, diâmetro a 50% foi de $3,18\mu\text{m}$ e uma maior concentração de partículas entre $4,00$ e $6,00\mu\text{m}$.

Analisando de forma geral pode-se inferir que ambas as argilas apresentaram distribuição de partículas monomodal, que a argila Brasgel apresentou um diâmetro menor quando comparada com a Bentongel, resultados esses que está de acordo com a Tabela 3, pois, argilas que apresentam grande presença de finos, consequentemente possui uma maior CTC^[32]. Observa-se ainda que tanto a argila Bentongel quanto a Brasgel apresentaram alta concentração de partículas superiores a $2,00\mu\text{m}$, fato que se deve a presença de aglomerados das partículas de argilas e quartzo^[76].

4.1.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (EDX)

Estão representadas na Tabela 4 a composições químicas das amostras de argilas bentoníticas antes de passar pelo processo de organofilização.

Tabela 4. Composição química das argilas bentoníticas não organofilizadas

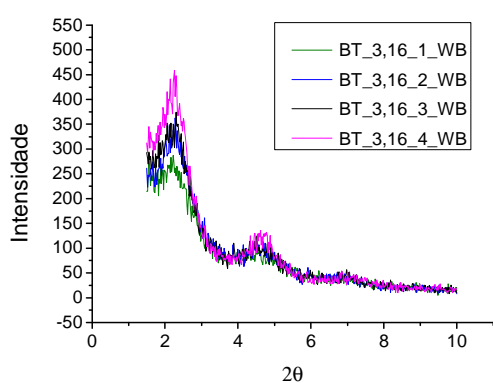
Amostras/ Óxidos	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Outros óxidos (%)	PR* (%)
Bentongel	60,72	18,11	8,63	2,70	1,21	0,96	0,94	0,79	0,25	6,03
Brasgel	69,55	18,18	9,21	2,70	2,68	1,50	0,90	0,38	0,31	5,41

PR* Perda ao rubro em amostras secas à 66°C

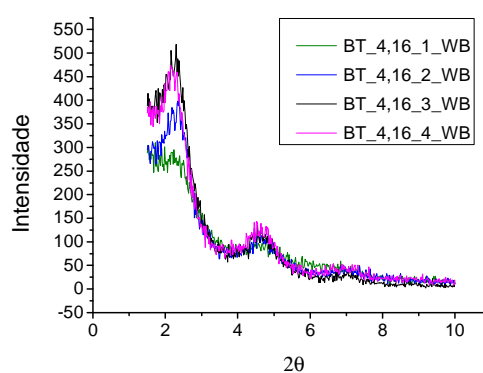
Analisando a Tabela 4 observa-se que a argila Brasgel apresenta em sua composição um percentual maior de SiO₂, que como observado no difratograma da Figura 28-(b) se deve a presença de quartzo, visto que a mesma apresentou mais quartzo em sua composição quando comparada com a Bentongel. As argilas apresentaram valores próximo em sua composição de Al₂O₃ o que evidencia fração de argilas semelhantes, confirmando o resultado obtido na análise granulométrica onde o diâmetro abaixo de 2,00µm correspondeu a 26,78% para a argila Bentongel e 34,19% para a argila Brasgel do volume acumulado. Apresentaram ainda valores próximos e considerado altos de Fe₂O₃, confirmando os resultados obtidos através da análise térmica, esses valores são característicos do grupo da esmectita, isto é da montmorilonita de Boa Vista-PB^[1, 74]. A presença de MgO foi igual para ambas argilas, enquanto a argila Brasgel apresentou um percentual maior de Na₂O, o que a caracteriza uma argila mais sódica, já o CaO, o K₂O e outros óxidos apresentaram valores abaixo de 1%. A PR apresentou valores semelhantes para as argilas. De forma geral esses são resultados próximos aos encontrados para argilas bentoníticas^[32, 72].

4.2 ATRIBUTOS DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS

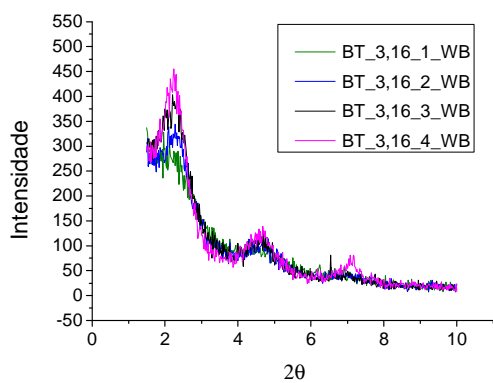
Argilominerais do tipo montmorilonita são considerados expansíveis, isto é, dependendo do tamanho da molécula que será adsorvida a distância interlamelar pode variar. Essa variação pode ser observada pela variação na distância interplanar d_{001} ^[77]. Os difratogramas da Figura 31 referentes às argilas organofílicas obtidas através da organofilização da argila Bentongel com o tensoativo WB indicam as variações no ângulo e nas distâncias d_{001} .



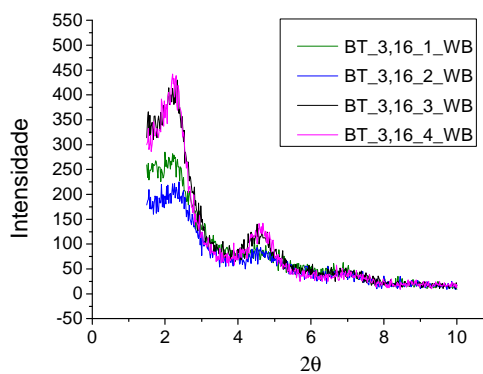
(a)



(b)



(c)



(d)

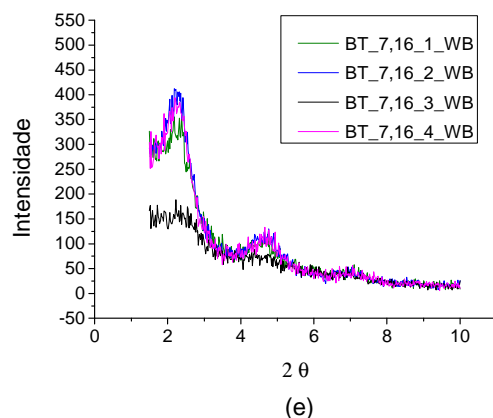


Figura 31. Difratogramas das argilas Bentongel organofilizadas com tensoativo WB (a) Bentongel de concentração 3,16%; (b) Bentongel de concentração 4,16%; (c) Bentongel de concentração 5,16%; (d) Bentongel de concentração 6,16%; (e) Bentongel de concentração 7,16%

Observa-se nos difratogramas da Figura 31 a presença de três picos diferenciados. Esses três picos evidenciam que, provavelmente, há duas expansões relacionadas com duas orientações de moléculas e que provavelmente parte dos espaçamentos interplanares não foram intercalados pelo cátion do tensoativo. Indicam também que algumas camadas são mais facilmente intercaladas com o tensoativo e que, outras são mais difíceis de serem intercaladas^[75].

Quando a argila Bentongel é tratada, isto é, passa por um processo de síntese com sal quaternário de amônio espera-se que a presença do tensoativo provoque um deslocamento dos picos referentes aos planos cristalográficos (001) para ângulos mais baixos, que consequentemente caracteriza aumento do espaçamento basal^[73]. Esse fato pode ser confirmado por meio de difratogramas, que supostamente como mostrado na Tabela 5 à presença do de tensoativo ocasionou um aumento da distância interplanar.

Tabela 5. Dados da distância e intensidade da argila Bentongel organofilizada com tensoativo WB

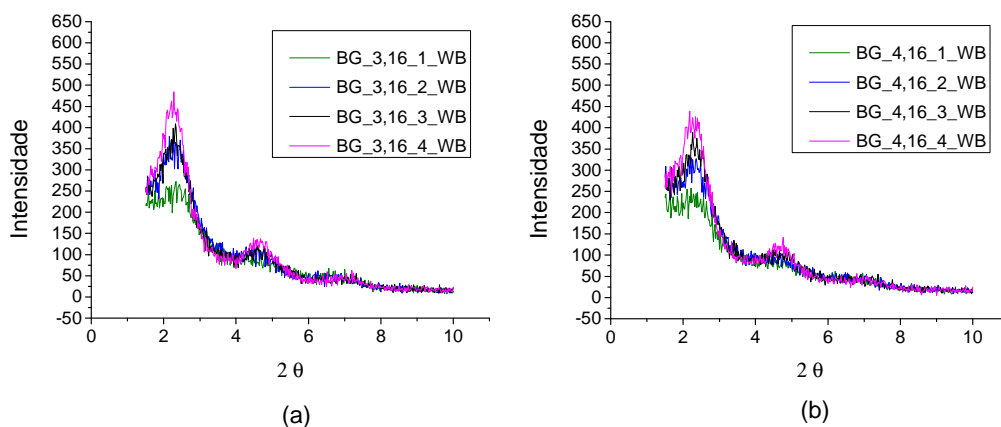
Amostra	Distância d001 (Å)	Intensidade (CPS)
BT_3,16_1_WB	38,73	260,40
BT_3,16_2_WB	38,73	361,43
BT_3,16_3_WB	38,39	373,77
BT_3,16_4_WB	39,08	456,99
Média ± Desvio Padrão	38,73± 0,28	363,15 ± 80,58
BT_4,16_1_WB	39,40	291,20
BT_4,16_2_WB	39,75	376,59
BT_4,16_3_WB	40,87	505,51
BT_4,16_4_WB	40,50	468,03
Média ± Desvio Padrão	40,13± 0,67	410,33± 96,12
BT_5,16_1_WB	38,49	283,91
BT_5,16_2_WB	38,80	344,82
BT_5,16_3_WB	38,96	387,32
BT_5,16_4_WB	39,43	451,97
Média ± Desvio Padrão	38,92± 0,39	367,00±70,78
BT_6,16_1_WB	39,38	279,62
BT_6,16_2_WB	39,09	219,03
BT_6,16_3_WB	39,06	394,60
BT_6,16_4_WB	39,52	430,97
Média ± Desvio Padrão	39,26 ± 0,22	331,06 ± 98,69
BT_7,16_1_WB	38,12	349,35
BT_7,16_2_WB	38,66	403,07
BT_7,16_3_WB	38,52	165,16
BT_7,16_4_WB	38,73	376,28
Média ± Desvio Padrão	38,51 ± 0,27	323,46 ± 107,79

Através dos resultados mostrados na Tabela 5, confirmou-se o esperado que a distância interplanar na argila Bentongel organofilizada fosse maior quando comparada com a distância interplanar da mesma sem tratamento. É

notável que para ambas argilas organofílicas obtidas houve um aumento na distância (d_{001}), pois a argila sem tratamento apresentou uma distância de 14,47Å. De acordo com os dados obtidos e apresentados na Tabela 5, observa-se que houve um aumento até de 2,8 vezes da distância interplanar quando a argila foi organofilizada. Vale ressaltar que esse aumento da distância não foi progressivo, isto é, quando manteve-se a concentração de argila constante e variou-se a concentração de tensoativo a distância não aumentou com o aumento da concentração de tensoativo.

Quando mais intenso for o pico, mais organizada será a estrutura da argila. Desta forma, através da Tabela 5 observa-se que na argila Bentongel de concentração 3,16% e 5,16%, à medida que a concentração de tensoativo foi aumentada a intensidade do pico também aumentou, fato este que pode ser observado na Figura 31 (a) e (c). Já nas demais concentrações de argilas esse fato não foi evidenciado.

Na Figura 32 estão representados os difratogramas da argila Brasgel organofilizada com o tensoativo WB em diferentes concentrações.



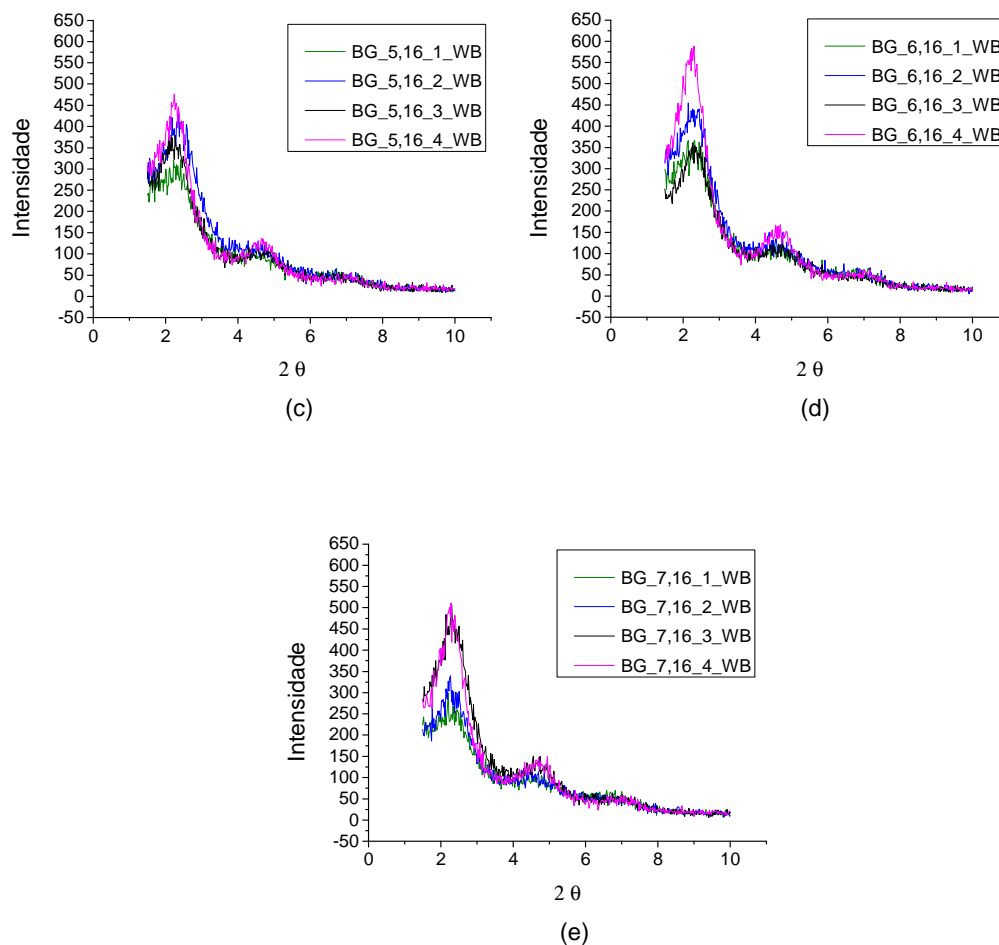


Figura 32. Difrátogramas das argilas Brasgel organofilizadas com tensoativo WB (a) Brasgel de concentração 3,16%; (b) Brasgel de concentração 4,16%; (c) Brasgel de concentração 5,16%; (d) Brasgel de concentração 6,16%; (e) Brasgel de concentração 7,16%

Assim como observado na argila Bentongel organofilizada com o WB, os difratogramas da Figura 32 também apresentam três picos diferenciados, que mais uma vez evidencia que as expansões estão relacionadas às orientações de moléculas e que provavelmente parte dos espaçamentos interplanares não foram intercalados pelo cátion do tensoativo, além disso, também indicam que algumas camadas são mais facilmente intercaladas com o tensoativo e que, outras são mais difíceis de serem intercaladas^[75].

Apesar de não ser a mesma argila, mas por também ser uma argila bentonítica, os resultados apresentados nos difratogramas são bem semelhantes ao da argila Bentongel organofilizada com o WB, onde também ocorreu uma expansão interlamelar, que foi ocasionada pela adição do

tensoativo. A Tabela 6 traz informações sobre a influência da adição de tensoativo na distância d_{001} e na intensidade dos picos.

Tabela 6. Dados da distância e intensidade da argila Bragel organofilizada com tensoativo WB

Amostra	Distância d_{001} (Å)	Intensidade (CPS)
BG_3,16_1_WB	37,83	269,61
BG_3,16_2_WB	38,22	361,93
BG_3,16_3_WB	38,83	395,21
BG_3,16_4_WB	38,83	478,22
Média ± Desvio Padrão	38,43 ± 0,49	376,24 ± 86,28
BG_4,16_1_WB	38,70	242,28
BG_4,16_2_WB	39,07	321,17
BG_4,16_3_WB	39,07	384,25
BG_4,16_4_WB	39,07	421,58
Média ± Desvio Padrão	38,98 ± 0,19	342,32 ± 78,52
BG_5,16_1_WB	38,44	308,24
BG_5,16_2_WB	39,40	393,76
BG_5,16_3_WB	39,06	378,64
BG_5,16_4_WB	39,40	473,30
Média ± Desvio Padrão	39,07 ± 0,45	388,48 ± 388,48
BG_6,16_1_WB	38,20	362,88
BG_6,16_2_WB	38,35	431,52
BG_6,16_3_WB	38,96	358,66
BG_6,16_4_WB	39,43	579,64
Média ± Desvio Padrão	38,73 ± 0,57	433,17 ± 103,20
BG_7,16_1_WB	37,62	265,44
BG_7,16_2_WB	37,91	303,19
BG_7,16_3_WB	38,35	502,53
BG_7,16_4_WB	38,80	506,89
Média ± Desvio Padrão	38,17 ± 0,51	394,51 ± 128,19

Assim como ocorreu nos casos anteriores com a argila Bentongel, o fato se repetiu para a argila Brasgel organofilizada com tensoativo WB a distância interplanar aumentou após a argila ser organofilizada, este aumento procedeu de forma gradativa para a argila organofílica Brasgel na concentração de 3,16%, 4,16% e 6,16% à medida que foi aumentada a quantidade de WB, nas demais argilas organofílicas o aumento foi de forma aleatória, isto é, quando a concentração de argila foi mantida constante e variou-se apenas a quantidade de tensoativo adicionado inicialmente no processo de organofilização, o aumento da distância não ocorreu de forma gradativa para todas as argilas. Vale salientar que o aumento máximo foi um pouco maior que o da argila Bentongel organofilizada com o WB, visto que a argila Brasgel organofilizada com WB apresentou um aumento máximo de 3,0 vezes da distância interplanar da argila sem passar pelo processo de organofilização, enquanto que a argila Bentongel organofilizada com o mesmo tensoativo apresentou um aumento máximo de 2,8 vezes.

Apenas as argilas que foram organofilizadas com a argila Brasgel de concentração 3,16%, 4,16% e 7,16% apresentaram um aumento de intensidade que variou de acordo com o aumento da quantidade de tensoativo adicionado, isto é, quando a concentração de argila não foi alterada e varou-se a quantidade de tensoativo, apenas nas argilas citadas as houve um aumento na intensidade do pico de reflexão da montmorilonita com o aumento da concentração de tensoativo, enfatizando que a estrutura da argila se tornou mais organizada com o aumento de tensoativo. Vale salientar que para ambas as concentrações de argila estudadas, a intensidade do pico de reflexão da montmorilonita foi maior quando se utilizou o tensoativo no teor 4.

As argilas Bentongel que foram organofilizadas com o tensoativo TA-50 também apresentaram um aumento na distância interplanar, como mostrado na Figura 33.

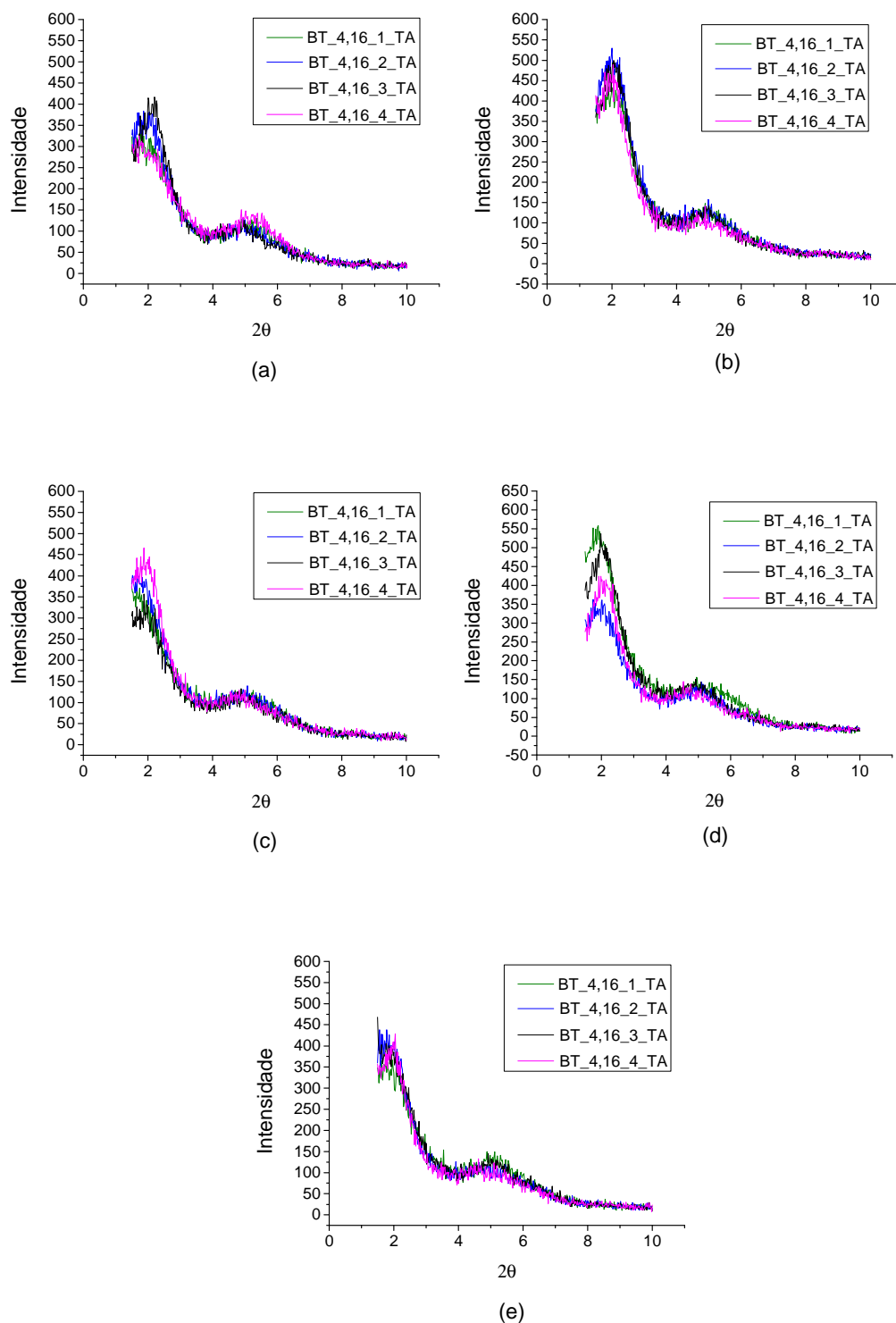


Figura 33. Difratomogramas das argilas Bentongel organofilizadas com tensoativo TA 50 (a) Bentongel de concentração 3,16%; (b) Bentongel de concentração 4,16%; (c) Bentongel de concentração 5,16%; (d) Bentongel de concentração 6,16%; (e) Bentongel de concentração 7,16%

Um fato semelhante é observado na Figura 33 quando comparado com a Figura 31, a presença de mais de um pico nos difratogramas, porém diferentemente da argila quando organofilizada com WB, as que foram organofilizadas com o TA 50 apresentaram apenas 2 picos diferenciados.

Desse fato também pode-se inferir que como o TA 50 é um tensoativo não-iônico e é intercalado na argila por meio de adsorção. O tipo de tensoativo é uma variável influente na organofilização^[78].

De acordo com os difratogramas, independentes da concentração de argila e da concentração de tensoativo utilizado, para todas as argilas organofilizadas com o tensoativo TA 50, o resultado foi semelhante ao da argila Bentongel organofilizada com tensoativo WB, uma expansão interlamelar no argilomineral. A Tabela 7 nos fornece informações sobre a expansão por meio da distância interplanar de cada argila.

Tabela 7. Dados da distância e intensidade da argila Bentongel organofilizada com tensoativo TA 50

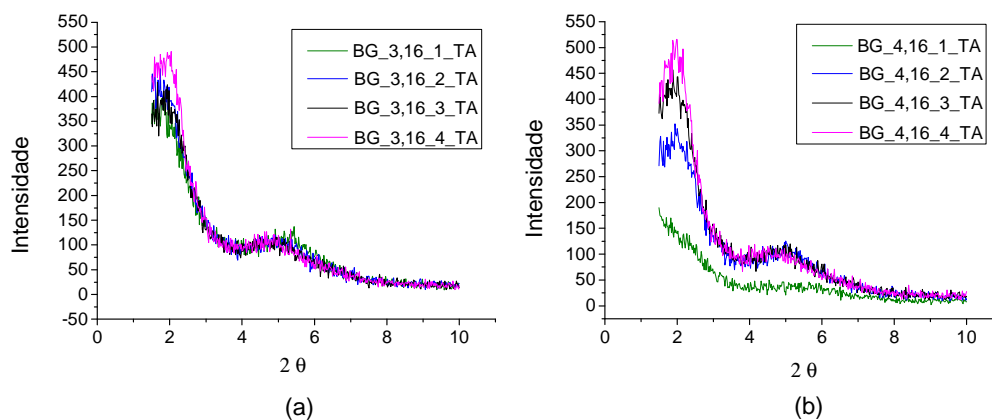
Amostra	Distância d001 (Å)	Intensidade (CPS)
BT_3,16_1_TA	41,31	299,75
BT_3,16_2_TA	41,46	375,83
BT_3,16_3_TA	41,46	398,88
BT_3,16_4_TA	41,76	279,37
Média ± Desvio Padrão	41,50 ± 0,19	338,46 ± 57,84
BT_4,16_1_TA	44,15	431,59
BT_4,16_2_TA	44,24	528,89
BT_4,16_3_TA	43,70	493,16
BT_4,16_4_TA	43,27	486,19
Média ± Desvio Padrão	43,84 ± 0,45	484,96 ± 40,20
BT_5,16_1_TA	45,12	339,41
BT_5,16_2_TA	45,63	391,62
BT_5,16_3_TA	46,90	354,96
BT_5,16_4_TA	46,90	465,02
Média ± Desvio Padrão	46,14 ± 0,91	387,75 ± 55,97
BT_6,16_1_TA	44,57	520,23
BT_6,16_2_TA	44,00	357,24
BT_6,16_3_TA	44,58	537,70
BT_6,16_4_TA	44,58	422,39
Média ± Desvio Padrão	44,43 ± 0,29	459,39 ± 84,93

BT_7,16_1_TA	45,02	364,07
BT_7,16_2_TA	46,18	399,46
BT_7,16_3_TA	46,45	384,28
BT_7,16_4_TA	46,92	392,67
Média \pm Desvio Padrão	46,14 \pm 0,81	385,12 \pm 15,35

De acordo com os dados da Tabela 7 observa-se que para todas as argilas houve um aumento na distância interplanar após a organofilização, o aumento característico da adsorção tensoativo. Vale ressaltar que apenas para argila organofílica Bentongel de concentração 3,16%, 5,16% e 7,16% o aumento da distância ocorreu de forma gradativa, à medida que foi aumentada a concentração de tensoativo, para as demais concentrações de argila a distância interplanar aumentou de forma variada, aumentando não necessariamente com o aumento da concentração de tensoativo. Neste caso após organofilizada a argila apresentou um aumento máximo na distância d_{001} de 3,2 vezes quando comparada com a distância da argila sem tratamento.

Com relação à intensidade que nos fornece informações sobre a organização da estrutura da argila, o aumento da intensidade não sucedeu de forma gradativa quando a argila foi organofilizada com o TA 50, inferindo-se então que o aumento da concentração de tensoativo não proporcionou um aumento na organização da estrutura da argila.

Na Figura 34 são apresentados os difratogramas da argila Brasgel nas concentrações estudadas, organofilizada com tensoativo TA 50.



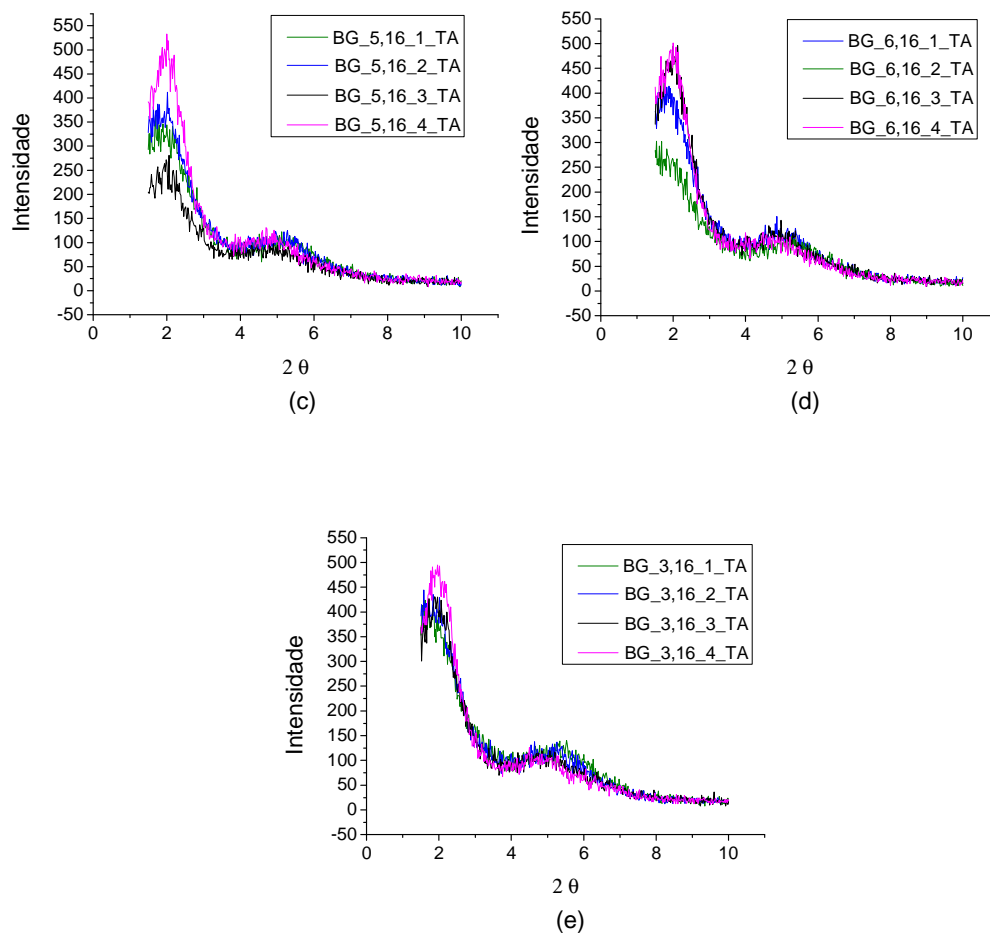


Figura 34. Difratomogramas das argilas Brasgel organofilizadas com tensoativo TA 50 (a) Brasgel de concentração 3,16%; (b) Brasgel de concentração 4,16%; (c) Brasgel de concentração 5,16%; (d) Brasgel de concentração 6,16%; (e) Brasgel de concentração 7,16%

Observa-se na Figura 34 que os difratogramas apresentaram dois picos diferenciados, fato esse semelhante ao ocorrido quando a argila Bentongel foi organofilizada com o tensoativo TA 50.

Confirmando que se procedeu a organofilização, a adição de tensoativo acarretou um aumento na distância interplanar. A variação da distância d_{001} e da intensidade do pico característico da reflexão da montmorilonita estão representados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados da distância e intensidade da argila Brasgel organofilizada com tensoativo TA 50

Amostra	Distância d₀₀₁ (Å)	Intensidade (CPS)
BG_3,16_1_TA	45,03	395,59
BG_3,16_2_TA	45,48	423,58
BG_3,16_3_TA	45,63	422,65
BG_3,16_4_TA	45,63	488,83
Média ± Desvio Padrão	45,44 ± 0,28	432,66 ± 39,63
BG_4,16_1_TA	_____	_____
BG_4,16_2_TA	44,03	340,80
BG_4,16_3_TA	44,21	443,04
BG_4,16_4_TA	44,59	514,38
Média ± Desvio Padrão	44,28 ± 0,28	432,74 ± 87,25
BG_5,16_1_TA	42,51	336,10
BG_5,16_2_TA	43,86	407,71
BG_5,16_3_TA	42,88	278,84
BG_5,16_4_TA	44,06	528,40
Média ± Desvio Padrão	43,33 ± 0,75	387,76 ± 107,57
BG_6,16_1_TA	_____	_____
BG_6,16_2_TA	43,60	387,48
BG_6,16_3_TA	44,01	478,15
BG_6,16_4_TA	44,23	498,49
Média ± Desvio Padrão	43,95 ± 0,32	454,71 ± 59,10
BG_7,16_1_TA	44,55	380,18
BG_7,16_2_TA	45,49	403,89
BG_7,16_3_TA	45,14	426,13
BG_7,16_4_TA	45,14	494,34
Média ± Desvio Padrão	45,08 ± 0,39	426,13 ± 49,19

_____ Significa que a adição de tensoativo não ocasionou um aumento na distância d₀₀₁ e na intensidade do pico.

Não diferente das demais argilas organofilizadas, o aumento da distância ocorreu de forma gradativa apenas para as argilas organofílicas

Brasgel de concentração 3,16%, 4,16% e 6,16%, porém para as argilas organofílica Brasgel na concentração de 4,16% e 6,16%, onde foram incorporados TA 50 no teor 1 não é possível afirmar que a adição de tensoativo causou um aumento na distância interplanar, pois não foi formado o pico de reflexão da montmorilonita no difratograma. Nas demais argilas o aumento da distância não ocorreu de forma gradativa. Porém quando comparada com a Bentongel organofilizada com o TA 50 que apresentou expansão máxima de 3,2 vezes do valor da distância da argila sem tratamento, a argila Brasgel quando organofilizada com o TA 50 apresentou um aumento máximo de 3,4 vezes maior do que a distância interplanar da argila Brasgel sem passar pelo processo de organofilização. Com relação à intensidade dos picos, que nos fornece informações sobre a organização da estrutura cristalina da argila, apenas as argilas que foram organofilizadas com a argila na concentração 4,16%, 6,16% e 7,16% apresentaram um aumento gradativo com o aumento da concentração de tensoativo, ou seja, o aumento da concentração de tensoativo favoreceu a organização da estrutura cristalina da argila, a intensidade das demais procedeu de forma aleatória. A argila Brasgel de concentração 4,16%, 6,16%, quando organofilizada com o teor 1 de TA 50 não apresentaram picos definidos para inferir se a adição de tensoativo favoreceu a organização da estrutura cristalina. Mas vale destacar que quando se utilizou o tensoativo na concentração de 60g/100g de argila seca, para ambas as concentrações de argila, a intensidade do pico foi maior.

Analisando os difratogramas das argilas Bentongel e Brasgel que foram organofilizadas com o tensoativo WB, observa-se que houve uma diferença entre as distâncias interplanar, ou seja, observa-se que a distância interplanar da argila organofílica Bentongel foi relativamente maior quando comparada com a argila organofílica Brasgel, exceto para a argila de concentração 5,16% onde a argila organofílica Brasgel apresentou uma distância interplanar maior, este fato confirma que o tipo de argila é considerado uma variável influente no processo de organofilização^[78]. Quando essas argilas foram organofilizadas com o tensoativo TA 50, observa-se na nas Tabelas 6 e 8 que as médias das distâncias variaram sendo para maiores na argila organofílicas Brasgel de concentração 3,16% e 4,16% e para as concentrações 5,16%, 6,16% e 7,16%

maiores para a argila organofílica Bentongel, confirmando mais uma vez que o tipo de argila é um fator que influencia no processo de organofilização.

Para a organofilização da argila Bentongel com o tensoativo WB e TA 50, as médias das distâncias interplanar foi maior quando a argila foi organofilizada com o TA 50, o mesmo ocorreu com a argila Brasgel, a média das distâncias interplanar foi maior quando se utilizou o tensoativo TA 50, vale salientar que os tensoativo TA 50 e WB, são diferentes, sendo respectivamente um tensoativo não-iônico e iônico, onde apresentam estruturas diferentes e características diferentes, ou seja, desta forma pode-se inferir que o tipo de tensoativo também influencia no processo de organofilização^[78].

4.3 ISOTERMAS DE SORÇÃO

Nas Figuras de 35-39 estão representadas as isotermas de sorção da argila Bentongel com o tensoativo Praepagem (WB).

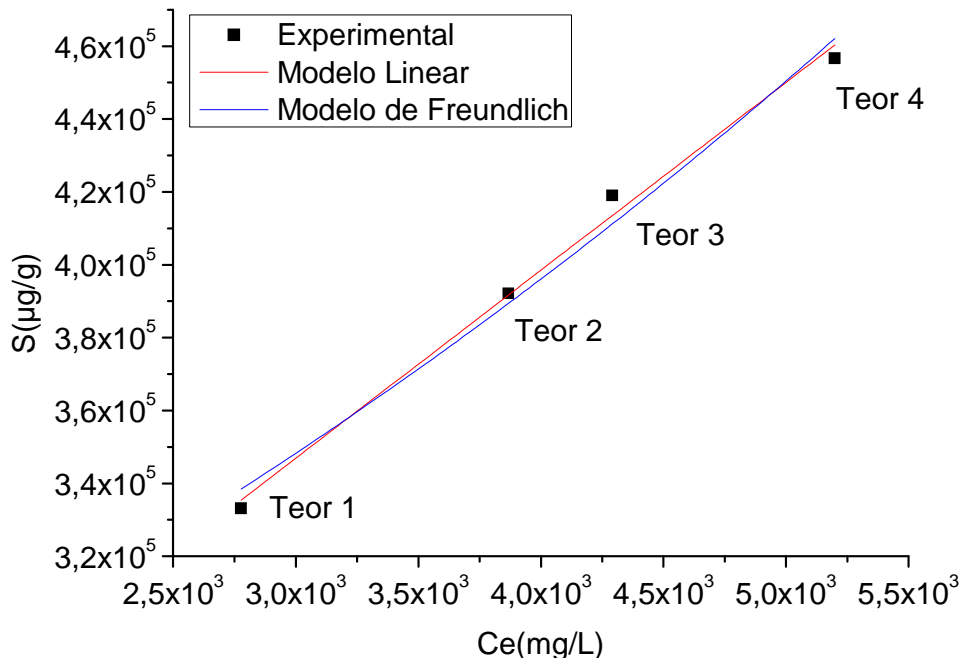


Figura 35. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Bentongel de concentração 3,16%

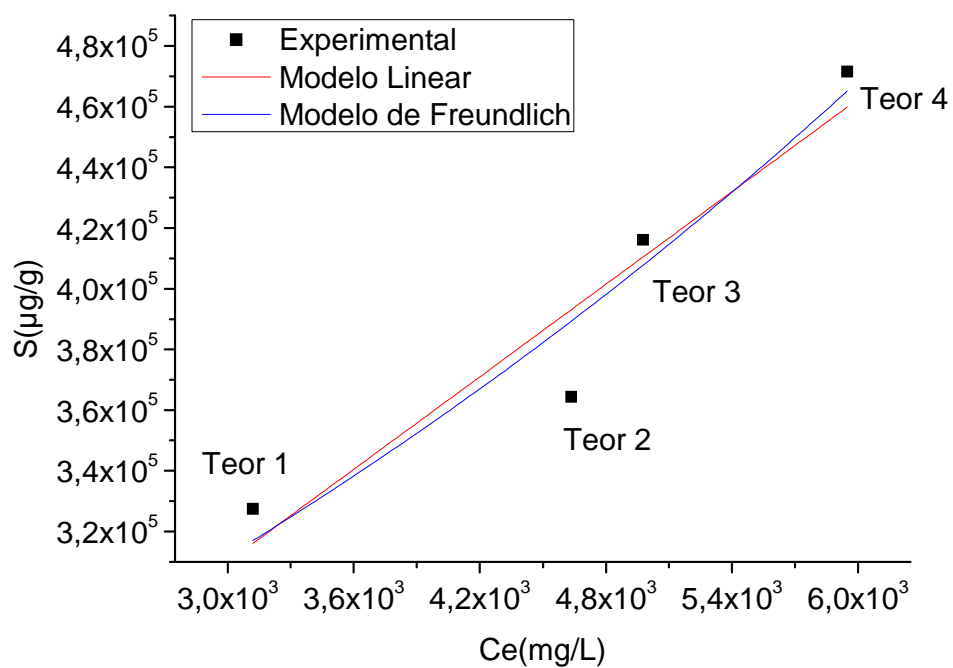


Figura 36. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Bentongel de concentração 4,16%

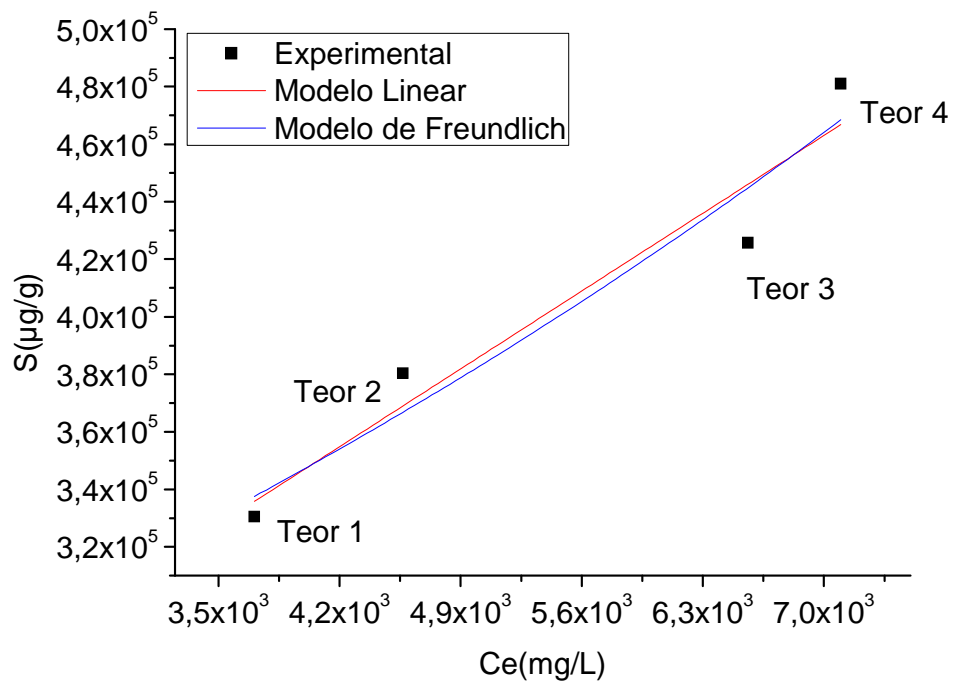


Figura 37. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Bentongel de concentração 5,16%

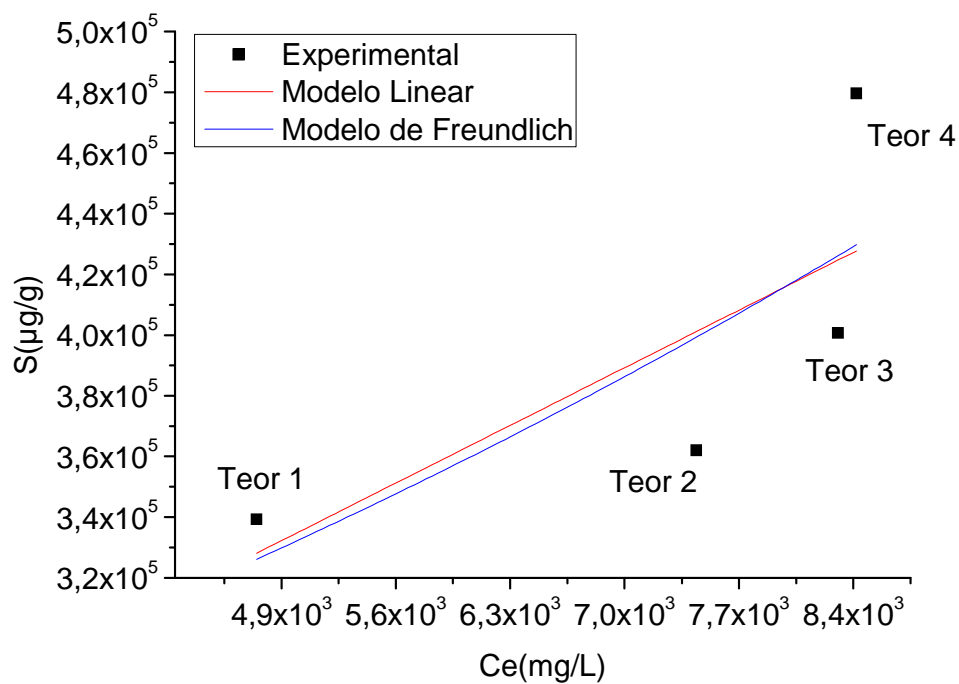


Figura 38. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Bentongel de concentração 6,16%

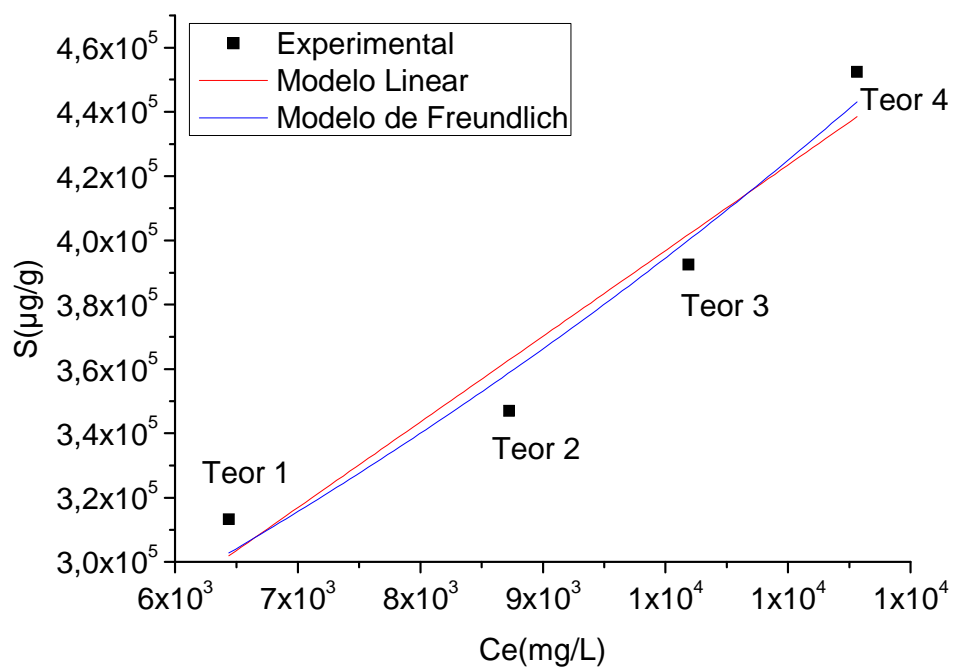


Figura 39. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Bentongel de concentração 7,16%

Ao analisar as isotermas de sorção experimentais representadas nas Figuras 35-39 infere-se que elas são classificadas como isotermas do tipo S e C. Trata-se de um tipo de isoterma que possui uma inclinação linear e convexa em relação à abscissa, onde a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, desse fato pode inferir que houve uma associação entre moléculas adsorptivas chamadas de adsorção cooperativa^[79, 80]. Observa-se que para todas as concentrações de argila houve um aumento da sorção de tensoativo com a elevação da quantidade inicial do mesmo. Vale ressaltar que de acordo com a CTC da argila Bentongel, onde a mesma corresponde a 83,499 mEq/100g, a capacidade máxima de troca de cátions que poderia ser trocado durante o processo de organofilização da argila Bentongel, corresponderia a uma sorção equivalente a $3,19 \times 10^5 \mu\text{g/g}$, porém quantidade maiores de tensoativo foi sorvido, sendo a capacidade máxima de sorção de $4,810 \times 10^5 \mu\text{g/g}$, ficando evidente que a argila sorve mais que o previsto.

De acordo com a classificação das isotermas foi selecionado o modelo linear e de Freundlich para suas representações e obtenção dos parâmetros de sorção que são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de sorção para a argila Bentongel organofilizada com tensoativo WB obtidos pela equação linear e Freundlich

	BT_3,16%	BT_4,16%	BT_5,16%	BT_6,16%	BT_7,16%
Bentongel					
Linear					
R^2	0,99098	0,85806	0,9065	0,3516	0,9084
K_d (L/g)	51,5686	50,79157	38,65582	27,12248	26,6444
Freundlich					
R^2	0,9767	0,8938	0,9087	0,3820	0,9453
K_f (L/g)	236788,8086	207728,8356	235839,6396	228241,0901	187595,9159
N	1,0001	1,0001	1,0001	1,0001	1,0001

Dois coeficientes são importantes para escolha do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais o R^2 e o N, sendo o N um coeficiente importante, pois observando a equação de Freundlich (Equação 3) se o N for igual a 1 ou muito próximo de 1 a Equação 3 se torna linear. Analisando os valores de N dispostos na Tabela 9, é possível inferir que são muito próximos de 1. Desta forma convém afirmar que para todas as concentrações de argila Bentongel o modelo linear se ajustou e representa melhor os dados experimentais, sendo assim o K_f se torna K_d .

Antes de analisar os coeficientes K_d e K_f , é importante ressaltar que a quantidade de tensoativo adicionado no processo de organofilização variou de 105-157 mEq, e que mesmo tendo a mesma concentração para as argilas BT_3,16%, BT_4,16%, BT_5,16%, BT_6,16%, e BT_7,16% esse teor foi calculado baseado na massa de argila seca, ou seja o teor é o mesmo, porém como a massa de argila aumentou ($BT_{3,16\%} < BT_{4,16\%} < BT_{5,16\%} < BT_{6,16\%} < BT_{7,16\%}$) a quantidade de tensoativo também aumentou proporcionalmente visto que é calculado com base na massa de argila seca.

Sendo o K_d e K_f constantes que quantificam a distribuição do soluto entre as fases aquosa e sólida, maiores valores dessas constantes representam uma maior transferência do soluto (tensoativo) da solução para a argila^[65]. Desta forma de acordo com a Tabela 9 a argila BT_3,16% apresentou um valor maior de K_d e K_f , já para as argilas BT_4,16%, BT_5,16%, BT_6,16%, e BT_7,16% os valores de K_d e K_f foram menor e conseqüentemente a sorção de tensoativo foi menor. Esse fato é melhor observado através das isotermas apresentadas nas Figuras 35-39, onde observa-se que maiores quantidades de tensoativo são transferidos para a argila BT_3,16%, pois a quantidade de tensoativo que não foi sorvido na argila BT_3,16% e permaneceu na fase líquida foi de $5,198 \times 10^3 \text{ mg/L}$ (para o Teor 4), e medida que a concentração de argila foi aumentou a quantidade de tensoativo que não foi sorvido (C_e) também aumentou, chegando a $1,156 \times 10^4 \text{ mg/L}$ (Teor 4) para a argila BT_7,16%, que como observado na Tabela 9 foi a que apresentou um menor valor de K_d e um dos menores valores de K_f , ou seja, quanto maior a concentração de argila, menor é a transferência de tensoativo, pois aumentando-se a concentração de argila o meio se torna mais viscoso, dificultando o processo de difusão do tensoativo para os sítios de adsorção.

Desse fato pode-se inferir que para a argila Bentongel organofilizada com o tensoativo WB, quanto menor a concentração de argila mais tensoativo é sorvido, isso pode ser observado no gráfico da Figura 40 que mostra a quantidade de tensoativo que não foi sorvido nas diferentes concentrações de argila para cada teor de tensoativo usado.

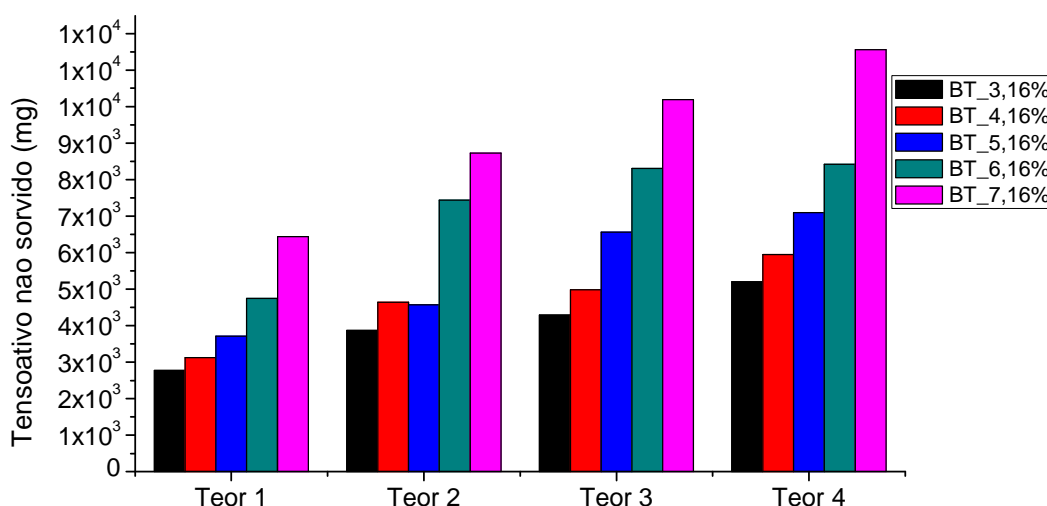


Figura 40. Quantidade de WB que não foi sorvido na argila Bentongel

Através da Figura 40 é possível evidenciar a coerência do K_d , pois a argila BT_3,16% foi a que apresentou uma quantidade menor de tensoativo que não foi sorvido e permaneceu na fase líquida, consequentemente mais tensoativo foi sorvido com relação a quantidade adicionada inicialmente no processo de organofilização.

O valor de N é uma constante adimensional relacionada a curvatura da isoterma^[58] e a intensidade de sorção, seus valores são expressos como sendo $N > 1$ e $N < 1$, os valores para este parâmetro foram um pouco acima de 1, isso indica que a sorção é favorável, e confirma que a isoterma é do tipo S isto é, o fato de N estar um pouco acima de 1 significa que a adsorção das moléculas modificam a superfície adsorvente, o que favorece futuras adsorções, ou seja a sorção aumenta a medida que o tensoativo é adsorvido^[61, 81]. Esse fato também pode estar relacionado com a interação

lateral entre o monômero adsorvido, o que resulta em agregação do tensoativo na superfície^[82,83].

É importante ressaltar que de acordo com a CTC da argila Bentongel que foi 83,499 mEq/100g e que para atingir a capacidade máxima de troca de cátions o tensoativo tem que ser adicionado na argila na proporção de 1 mEq de argila:1 mEq de tensoativo valores que corresponde a 31,94g de tensoativo para cada 100g, dessa forma a capacidade máxima de sorção da argila seria de $3,194 \times 10^5 \mu\text{g/g}$, porém foi observado que quando a Bentongel foi organofilizada com o WB a capacidade máxima sorção $4,810 \times 10^5 \mu\text{g/g}$. Contradizendo que é por meio da capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais que determina-se a capacidade de sorção de compostos sendo essa diretamente relacionada com ao pH, apresentando sua máxima sorbância em pH entre 1 e 5. É possível quantificar a CTC baseando no número de mol possíveis de serem fixados em 100g de argila seca^[55, 56], ou seja, pode-se considerar que a CTC não é um fator determinante. Esse fato pode ser explicado pela forma de intercalação do tensoativo. Por se tratar de um tensoativo iônico o processo de intercalação se dá por meio de reação química, a mesma ocorre até o limite estequiométrico, onde os cátions trocáveis da argila são trocados pela molécula do tensoativo^[2], quando a quantidade de moléculas do tensoativo presente já reagiu com os cátions trocáveis disponíveis na argila, as moléculas do tensoativo restante começa a ser intercalada na argila por meio de adsorção, pois, além dos cátions trocáveis, a argila possui a capacidade de adsorver, diante desse fato infere-se que após ocorrer a troca de cátions, o tensoativo que ainda não reagiu, vai sendo adsorvido na superfície argila não apta a troca catiônica, ocorrendo uma adsorção cooperativa, pois a adsorção aumenta com o número de moléculas que vai sendo adsorvida, ou seja, a área de adsorção é influenciada pela quantidade de tensoativo adsorvido na argila, e a medida que a adsorção aumenta, a área de adsorção também aumenta, conseqüentemente o tensoativo vai sendo intercalado em camadas.

Vale salientar que a quantidade de tensoativo adsorvido é influenciada pelo teor de argila, pois, quando esse é aumentado, grandes quantidades de tensoativo não são sorvido, fato evidenciado na Figura 40, onde pode-se inferir que mesmo aumentando o teor de argila, a capacidade de sorção da argila não

aumenta (Figura 35-39), aumentou o teor, porém a capacidade máxima de sorção não ultrapassou $4,810 \times 10^5 \mu\text{g/g}$. Logo, provavelmente à medida que se aumentou o teor de argila, esse aumento dificultou a difusão do tensoativo para os sítios de adsorção, pois, fica mais difícil de ocorrer a troca de cátions entre o tensoativo e a argila devido ao aumento do teor de argila que possivelmente provoca uma diminuição da região disponível para troca, se essa região diminui com o aumento do teor de argila, menos tensoativo será sorvido.

Nas Figuras de 41-45 estão representadas as isotermas de sorção da argila Brasgel organofilizadas o tensoativo WB.

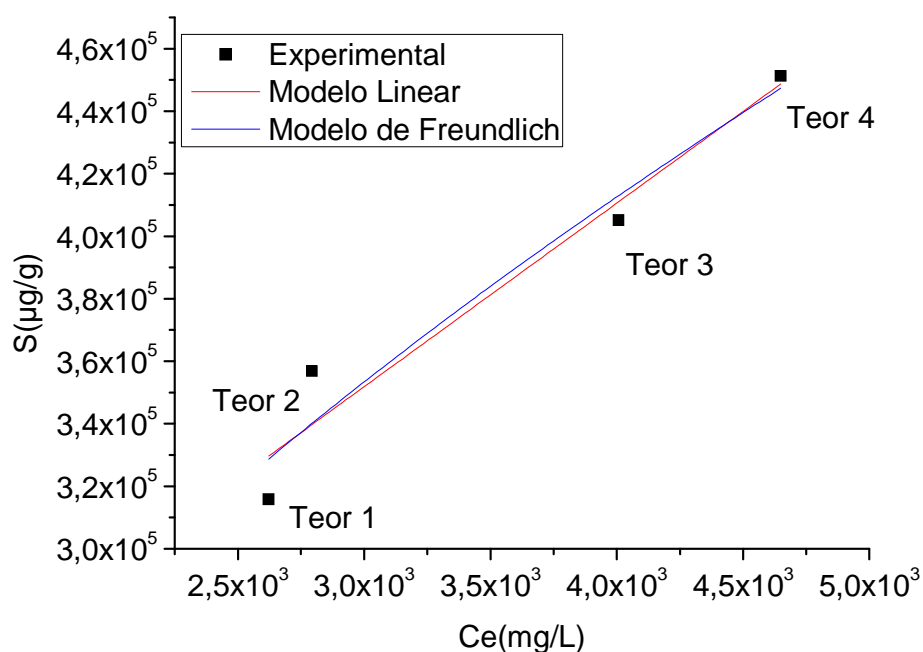


Figura 41. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Brasgel de concentração 3,16%

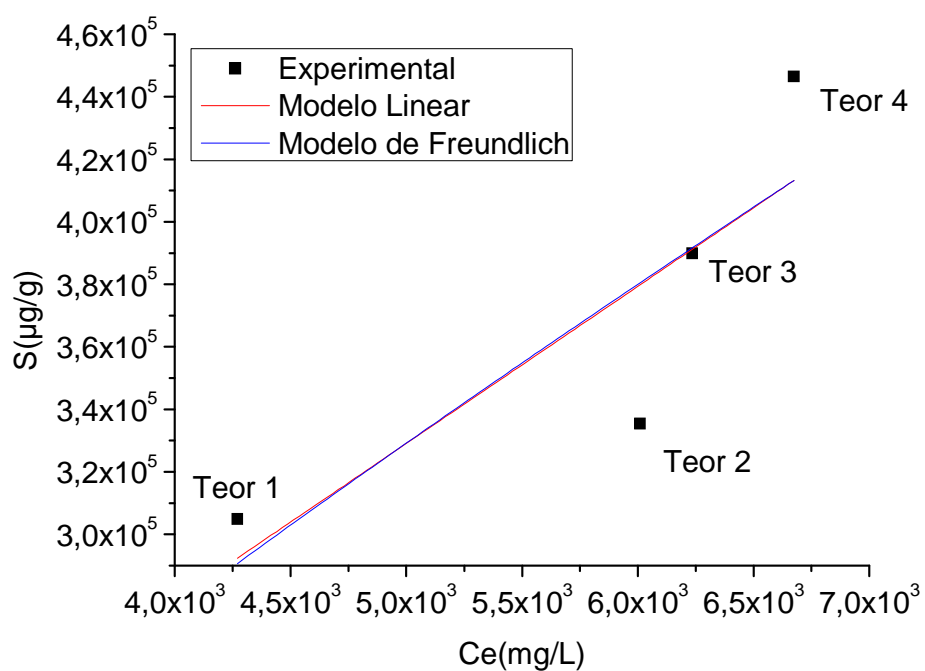


Figura 42. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Brasgel de concentração 4,16%

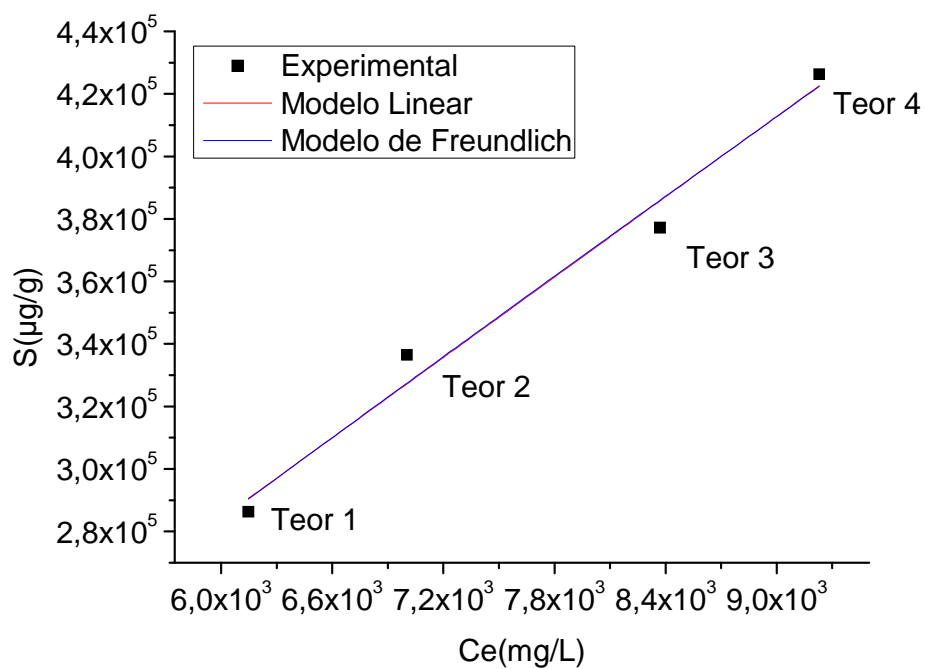


Figura 43. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Brasgel de concentração 5,16%

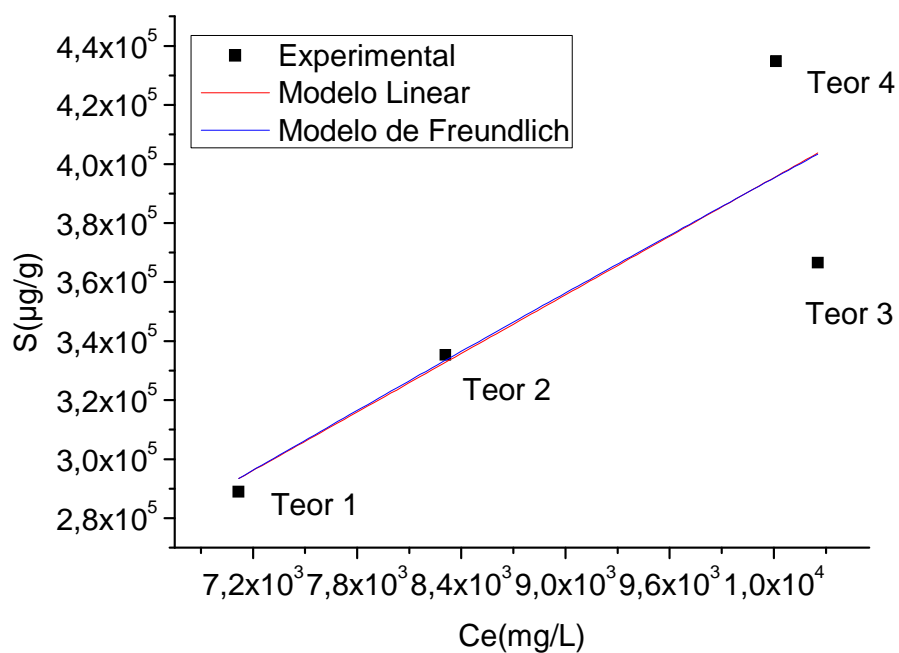


Figura 44. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Brasgel de concentração 6,16%

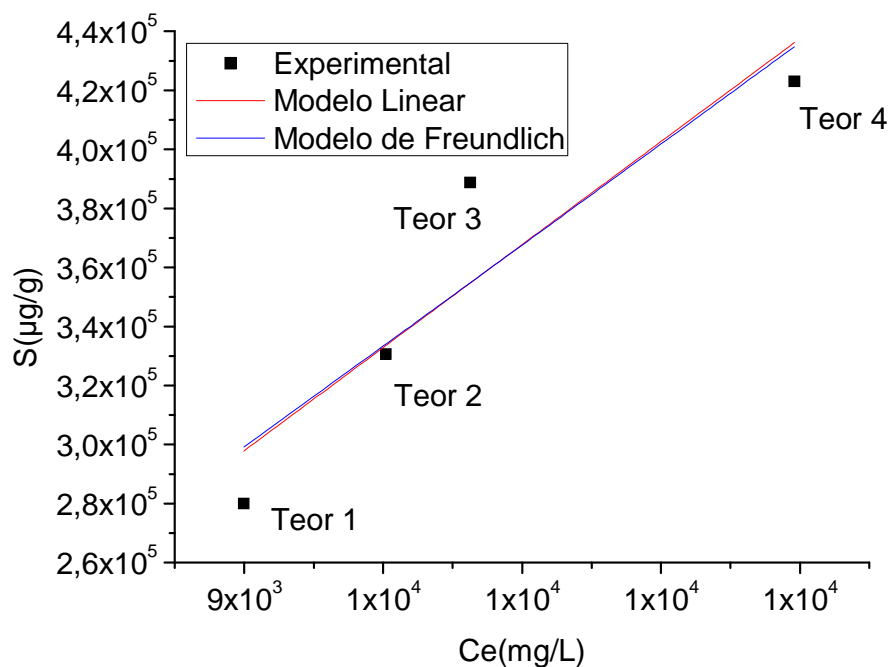


Figura 45. Isotermas de sorção do tensoativo WB na argila Brasgel de concentração 7,16%

Ao analisar as isotermas de sorção experimentais representadas nas Figuras 41-45 infere-se que elas são classificadas como isotermas do tipo C e L, onde isotermas do tipo Le C são muito usadas para materiais geológicos^[61]. Para ambas as concentrações de argila houve um aumento da sorção de tensoativo com a elevação da quantidade inicial do mesmo, de acordo com a CTC, capacidade máxima de troca de cátions dessa argila é equivalente a uma sorção de $3,21 \times 10^5 \mu\text{g/g}$, porém observa-se nas isotermas que foi possível sorver quantidades superiores a essa. Contradizendo que é por meio da capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais que determina-se a capacidade de sorção de compostos sendo essa diretamente relacionada com ao pH, apresentando sua máxima sorbância em pH entre 1 e 5. É possível quantificar a CTC baseando no número de mol possíveis de serem fixados em 100g de argila seca^[55, 56]. Fato que pode ser explicado levando-se em consideração que dados experimentais que são ajustados ao modelo de Freundlich, admitem adsorção em multicamadas. Esse fato pode ainda está relacionado com a interação lateral entre o monômero adsorvido, o que resulta em agregação do tensoativo na superfície da argila que consequentemente provoca um aumento da área de adsorção^[82, 83, 84]. Semelhante a argila Bentongel quando organofilizada com o mesmo tensoativo, provavelmente à medida que se aumentou o teor de argila, esse aumento dificultou a difusão do tensoativo para os sítios de adsorção, pois, fica mais difícil de ocorrer a troca de cátions entre o tensoativo e a argila devido ao aumento do teor de argila que possivelmente provoca uma diminuição da região disponível para troca, se essa região diminui com o aumento do teor de argila, menos tensoativo será sorvido.

Os parâmetros desses modelos podem ser encontrados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros de sorção para a argila Brasgel organofilizada com tensoativo WB obtidos pela equação linear e Freundlich

	BG_3,16%	BG_4,16%	BG_5,16%	BG_6,16%	BG_7,16%
Brasgel					
Linear					
R^2	0,9239	0,5841	0,9734	0,6096	0,7924
K_d (L/g)	58,7302	50,2793	42,8621	33,0928	34,9061
Freundlich					
R^2	0,9242	0,5707	0,9735	0,6125	0,7908
K_f (L/g)	4764,7566	401,2469	92,8932	188,9658	26,6357
N	0,5379	0,7878	0,92248	0,8283	1,0244

Como já mencionado, dois coeficientes são importantes para escolha do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais o R^2 e o N, sendo o N um coeficiente importante, pois observando a equação de Freundlich (Equação 3) se o N for igual a 1 ou muito próximo de 1 a Equação 3 se torna linear. Desta forma convém afirmar que de acordo com o R^2 , os dados experimentais das argilas BG_4,16% e BG_7,16% se ajustaram melhor ao modelo linear, no entanto os dados experimentais das argilas BG_3,16%, BG_5,16% e BG_6,16% se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich. Analisando os valores de N dispostos na Tabela 10, é possível inferir que o valor de N foi aproximadamente 1 apenas para a argila BG_7,16%, para as demais, o valor de N foi abaixo de 1, indicando que a sorção é desfavorável.

O K_d e K_f são constantes que quantificam a distribuição do soluto entre as fases aquosa e sólida, desta forma maiores valores dessas constantes representam uma maior transferência de tensoativo da solução para a argila^[65]. De acordo com a Tabela 10 observa-se que a argila BG_3,16% apresentou um valor maior de K_d e K_f , já para as argilas BG_4,16%, BG_5,16%, BG_6,16%, e BG_7,16% os valores de K_d e K_f foram menor e consequentemente a sorção de tensoativo foi menor. Pode-se observar melhor esse fato através das isotermas apresentadas nas Figuras 41-45, onde maiores quantidades de tensoativo são transferidos para a argila BG_3,16%, pois a quantidade de tensoativo que não

foi sorvido na argila BG_3,16% e permaneceu na fase líquida foi de $4,648 \times 10^3 \text{ mg/L}$ (para o Teor 4), e a medida que a concentração de argila foi aumentada a quantidade de tensoativo que não foi sorvido (C_e) também aumentou, chegando a $1,296 \times 10^4 \text{ mg/L}$ (Teor 4) para a argila BG_7,16%, que como observado na Tabela 10 foi a que apresentou um menor valor de K_d e um dos menores valores de K_f , ou seja, quanto maior a concentração de argila, menor é a transferência de tensoativo, pois aumentando-se a concentração de argila o meio se torna mais viscoso, dificultando o processo de difusão do tensoativo para os sítios de adsorção.

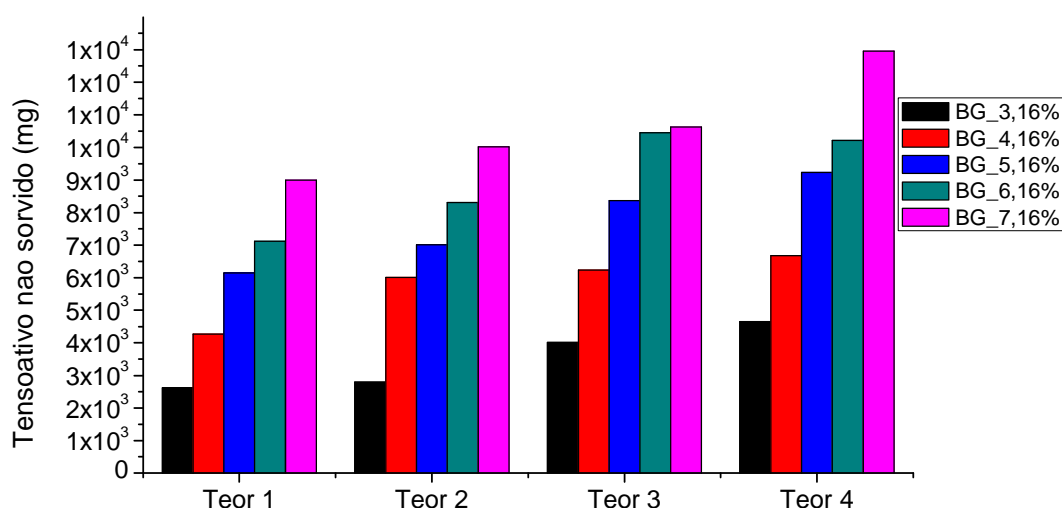


Figura 46. Quantidade de WB que não foi sorvido na argila Brasgel

Por meio do gráfico da Figura 46 fica evidenciado e confirmado que a argila que apresentou uma quantidade menor de tensoativo não sorvido foi a BG_3,16%, desse fato infere-se que se menos tensoativo ficou na solução, mais tensoativo foi sorvido, fato que pôde ser analisado pelo K_d , visto que esse é um coeficiente que traz informação sobre a distribuição do tensoativo da fase líquida para a argila (fase sólida). Vale ressaltar que o tipo de argila e o tipo de tensoativo são alguns dos fatores que influencia o K_d , porém tanto para a argila Brasgel, quanto para a Bentongel a argila e concentração 3,16% foi a que apresentou um maior valor de K_d , essa ocorrência confirma o já esperado, pois

os resultados da CTC das duas argilas foram próximos, através das análises de difração foi confirmado a presença de argilominerais do mesmo tipo e por meio da análise química de fluorescência também foi observado composições semelhantes e bem próximas, ou seja por serem argilas bentoníticas e apresentarem grandes semelhança em suas composições, para a argila Bentongel e Brasgel organofilizada com o WB a natureza da argila não influenciou o K_d .

Nas Figuras de 47-51 estão representas as isotermas de sorção da argila Bentongel com o tensoativo TA 50.

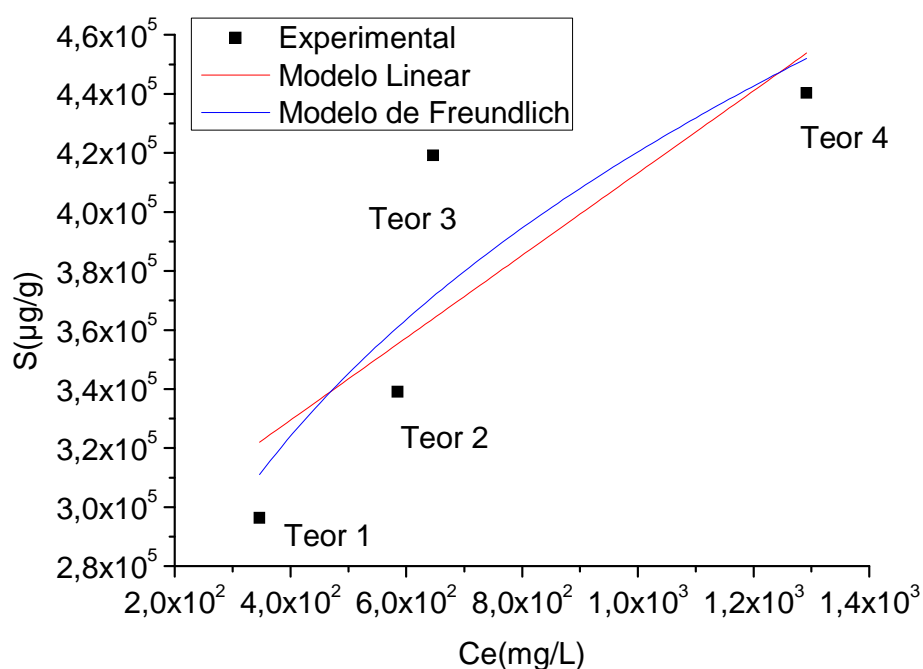


Figura 47. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Bentongel de concentração 3,16%

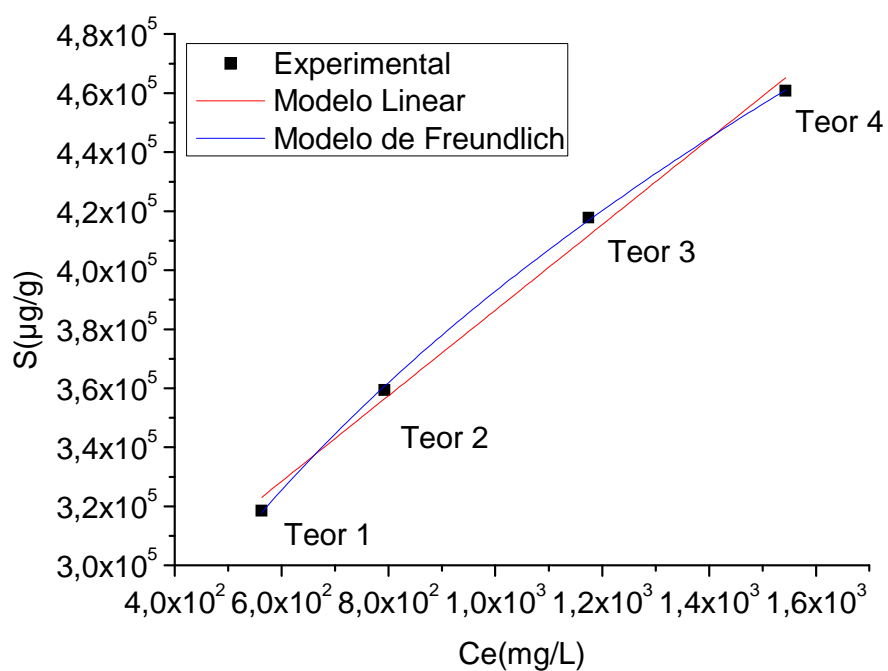


Figura 48. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Bentongel de concentração 4,16%

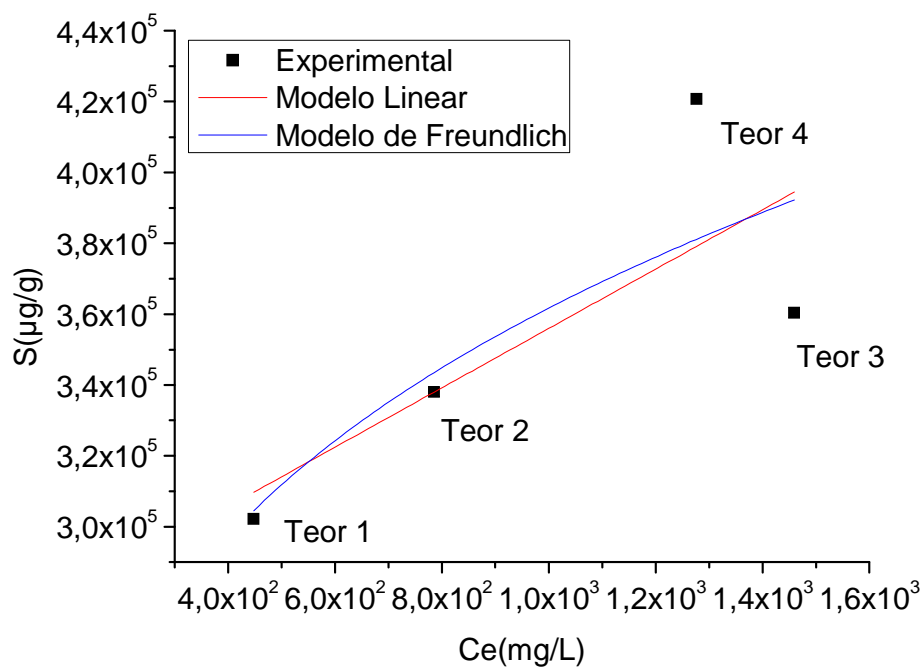


Figura 49. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Bentongel de concentração 5,16%

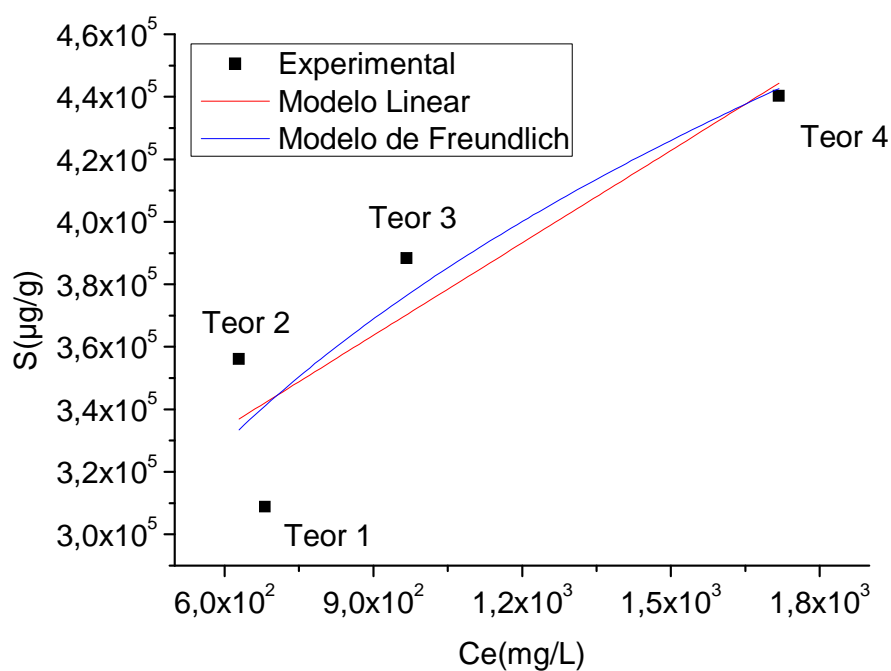


Figura 50. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Bentongel de concentração 6,16%

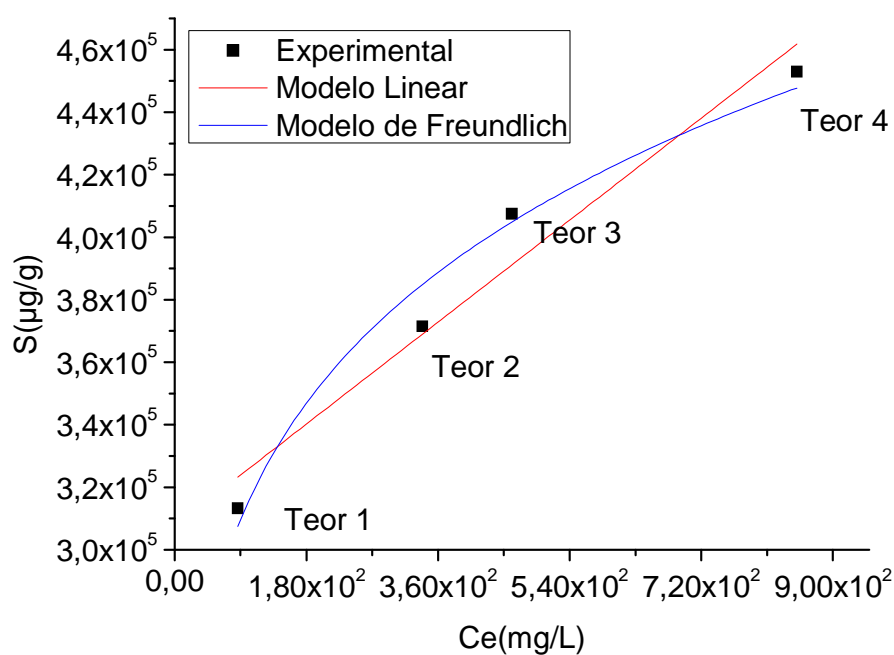


Figura 51. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Bentongel de concentração 7,16%

Analisando as isotermas das Figuras 47-51 observa-se que as mesmas são classificadas como isotermas do tipo C e L, sendo o modelo linear e de

Freundlich bem ajustados aos dados experimentais. Para ambas as concentrações de argila houve um aumento da sorção de tensoativo com a elevação da quantidade inicial do mesmo, ocorrendo como já mencionado uma adsorção em multicamadas e conseqüentemente um aumento da área de adsorção.

Vale salientar que o mecanismo de sorção da argila Bentongel quando organofilizada com o tensoativo TA 50, não ocorre da mesma forma quando organofilizada com o WB, pois são tensoativos diferentes. Desta forma quando a argila é organofilizada com o TA 50, o processo de sorção ocorre apenas através de adsorção, sendo esta uma adsorção em multicamadas, pois dados experimentais que se ajustam ao modelo de Freundlich admitem adsorção em multicamadas. Os parâmetros desses modelos podem ser encontrados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros de sorção para a argila Bentongel organofilizada com o tensoativo TA 50 obtidos pela equação linear e Freundlich

	BT_3,16%	BT_4,16%	BT_5,16%	BT_6,16%	BT_7,16%
Bentongel					
Linear					
R^2	0,5438	0,9892	0,4056	0,7035	0,9352
K_d (L/g)	139,4922	144,9759	83,7831	98,6844	181,2212
Freundlich					
R^2	0,6582	0,9996	0,4723	0,7226	0,9641
K_f (L/g)	59132,7960	30834,2309	82441,9666	54144,2478	147798,3236
N	0,2839	0,3684	0,2141	0,2821	0,1643

Analisando a Tabela 11 é notável que os valores de N foram abaixo de 1, indicando que a sorção é desfavorável. Observa-se também que de acordo com os valores de R^2 , os dados experimentais das argilas Bentongel organofilizadas com o TA 50 se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, indicando que a sorção é favorecida pela adsorção em multicamadas^[84].

Através da Figura 52, é possível observar de uma forma mais detalhada as informações obtidas pelo K_d e K_f .

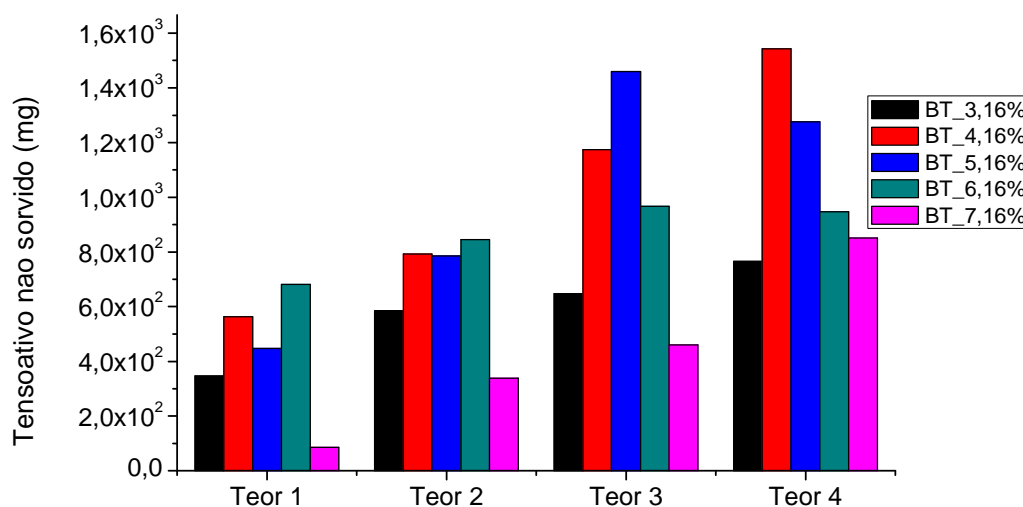


Figura 52. Quantidade de TA 50 que não foi sorvido na argila Bentongel

Analisando o gráfico da Figura 52 fica evidenciado que a argila que apresentou uma quantidade menor de tensoativo não sorvido foi a BT_7,16%, logo se menos tensoativo ficou na solução, mais tensoativo foi sorvido, quando comparado com as demais argilas. Vale ressaltar que quando essa mesma argila foi organofilizada com o tensoativo WB que é um tensoativo iônico a argila que apresentou uma melhor capacidade de sorção foi a de concentração 3,16%, desse fato pode-se inferir que o tipo de tensoativo é uma variável influente^[78], pois o processo de se sorção do tensoativo WB ocorre através de uma reação química de dupla troca e posteriormente ocorre uma adsorção na superfície da argila, já o processo de sorção do TA 50 ocorre apenas através de adsorção, que de acordo com o modelo da isoterma é uma adsorção em multicamadas.

As isotermas de sorção da argila Brasgel com o tensoativo TA50, estão representadas nas Figuras de 53-57.

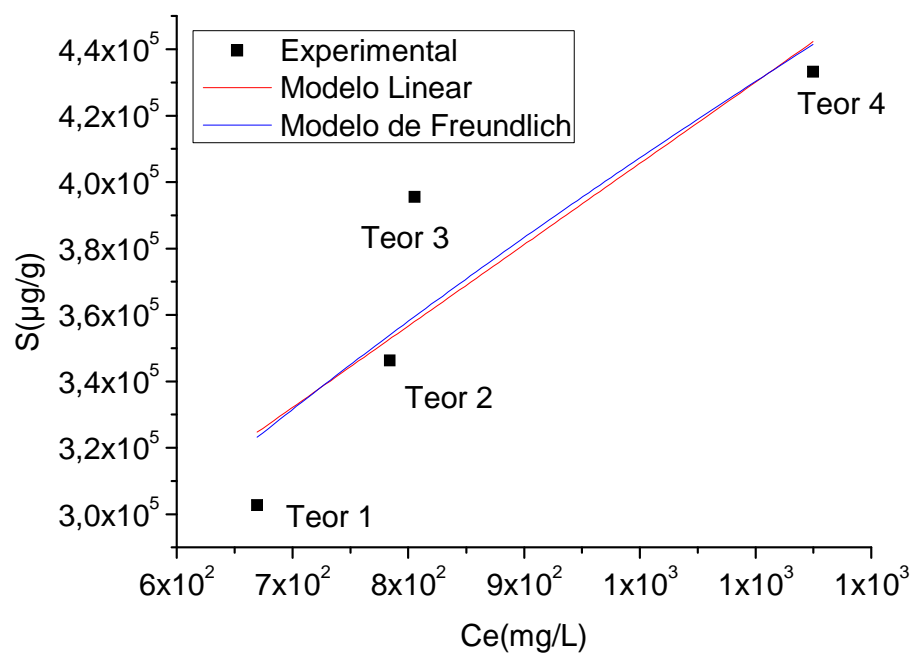


Figura 53. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Brasgel de concentração 3,16%

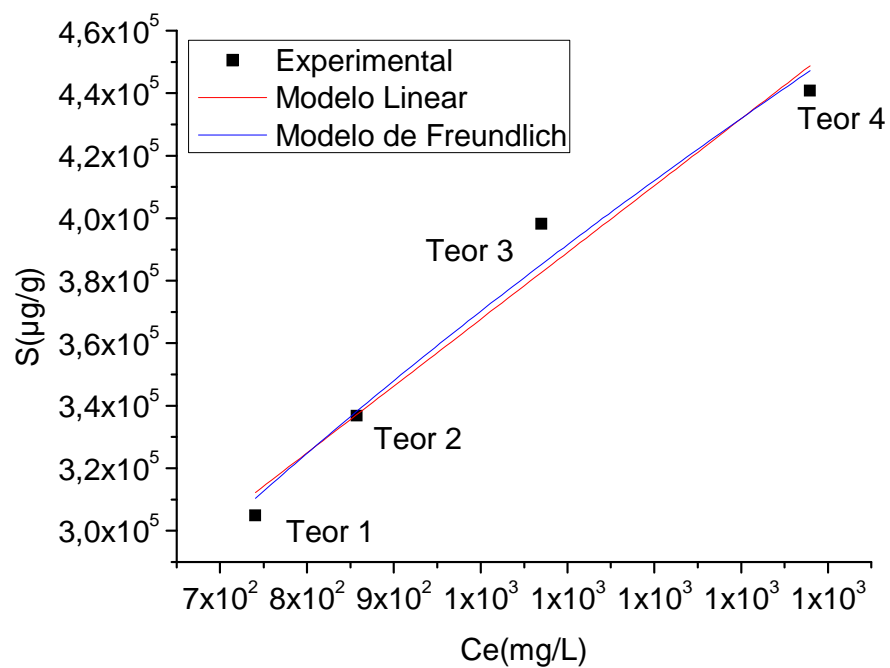


Figura 54. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Brasgel de concentração 4,16%

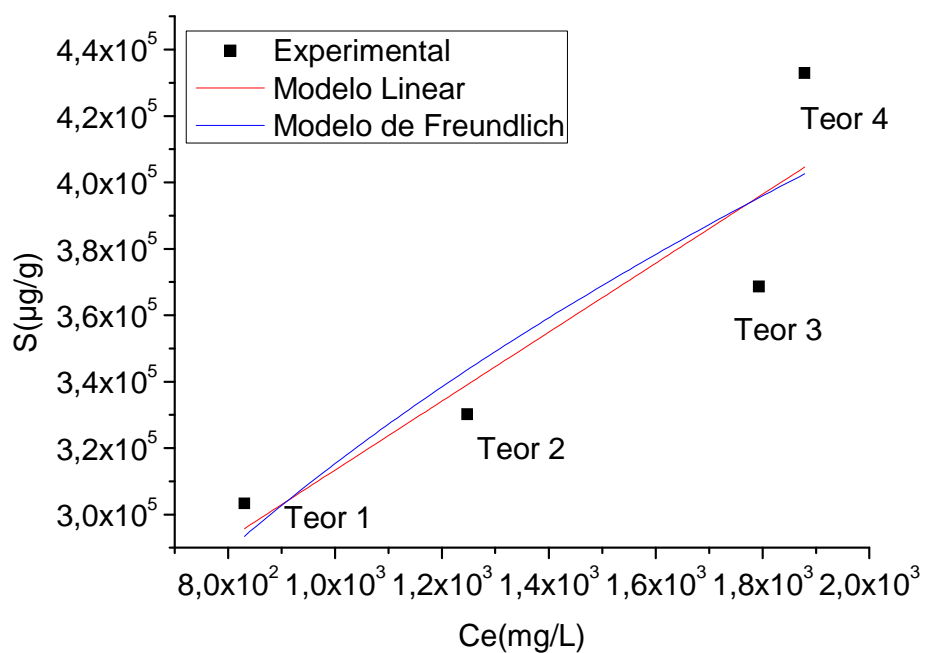


Figura 55. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Brasgel de concentração 5,16%

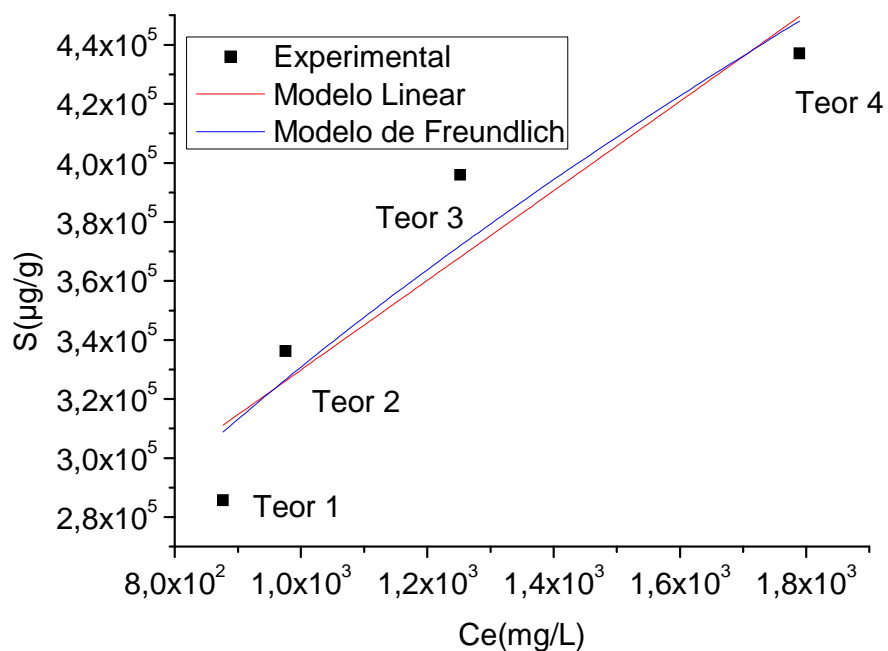


Figura 56. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Brasgel de concentração 6,16%

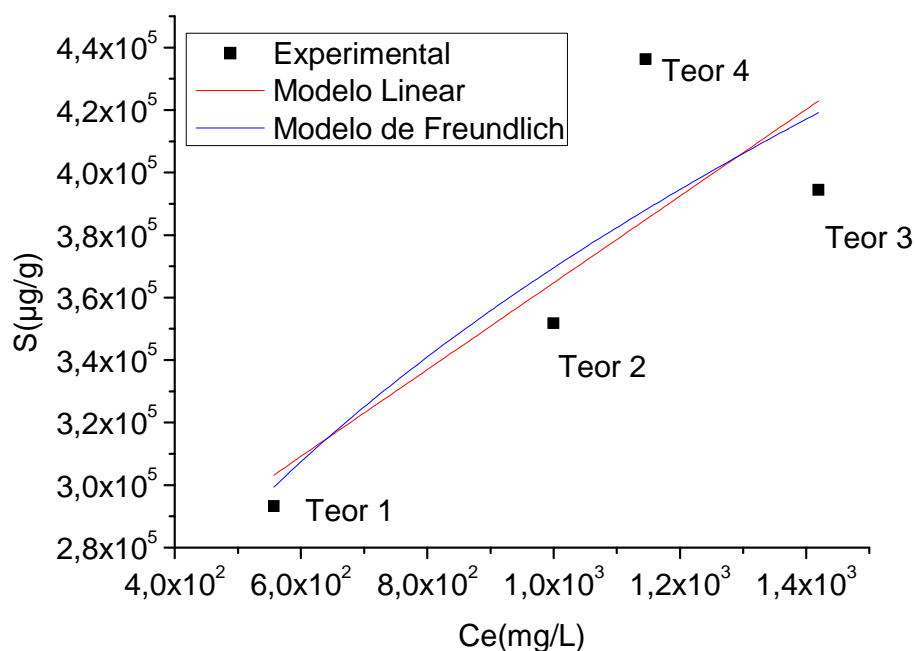


Figura 57. Isotermas de sorção do tensoativo TA 50 na argila Brasgel de concentração 7,16%

Analisando as isotermas que estão representadas nas Figuras de 53-57, observa-se que as argilas se ajustaram de forma verídica ao modelo linear e de Freundlich. Com relação ao tensoativo sorvido na argila observa-se um fato semelhante ao ocorrido quando se utilizou o tensoativo WB e TA 50 na organofilização da argila Bentongel e quando se utilizou o WB na Brasgel, fato esse que indicou que a quantidade de tensoativo sorvido cresce com o aumento da concentração inicial do mesmo, ou seja, quando a concentração de tensoativo adicionado inicialmente no processo de organofilização da argila é aumentada, a quantidade sorvida também aumenta para ambas as concentrações de argilas. Vale destacar mais uma vez que o processo organofilização com TA 50 é diferente de quando se utiliza o WB, pelo fato do TA 50 ser um tensoativo não-iônico, o mesmo é sorvido na argila por meio de adsorção.

Os parâmetros desses modelos podem ser encontrados na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros de sorção para a argila Brasgel organofilizada com tensoativo TA 50 obtidos pela equação linear e Freundlich

	BG_3,16%	BG_4,16%	BG_5,16%	BG_6,16%	BG_7,16%
Brasgel					
Linear					
R^2	0,6888	0,9519	0,7357	0,8096	0,5035
K_d (L/g)	244,9223	213,7974	103,8117	151,6678	138,7848
Freundlich					
R^2	0,7159	0,9679	0,6977	0,8499	0,5604
K_f (L/g)	7565,4056	6414,0836	2172,2156	9042,6407	3078,3676
N	0,5770	0,5871	0,3873	0,5211	0,3598

Para a argila Brasgel que foi organofilizada com o TA 50 (Tabela 12), observa-se que todas as argilas foram ajustas aos dois modelos, porém de acordo com o R^2 as argilas BG_3,16%, BG_4,16%, BG_6,16% e BG_7,16% se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, enquanto a argila BG_5,16% teve seus dados experimentais melhor ajustados ao modelo linear. Semelhante à argila Bentongel quando organofilizada com o TA 50, a Brasgel também apresentou valor de N inferior a 1, indicando que a sorção é desfavorável, porém vale salientar que N é um coeficiente do modelo de Freundlich e para argila BG_5,16% os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo linear, porém dentre os valores de K_d , a argila BG_5,16% foi a que apresentou um menor valor de K_d , consequentemente essa argila apresenta uma menor capacidade de sorção, quando comparada com as demais. Na Figura 58, é possível observar de uma forma mais detalhada as informações obtidas pelo K_d e K_f .

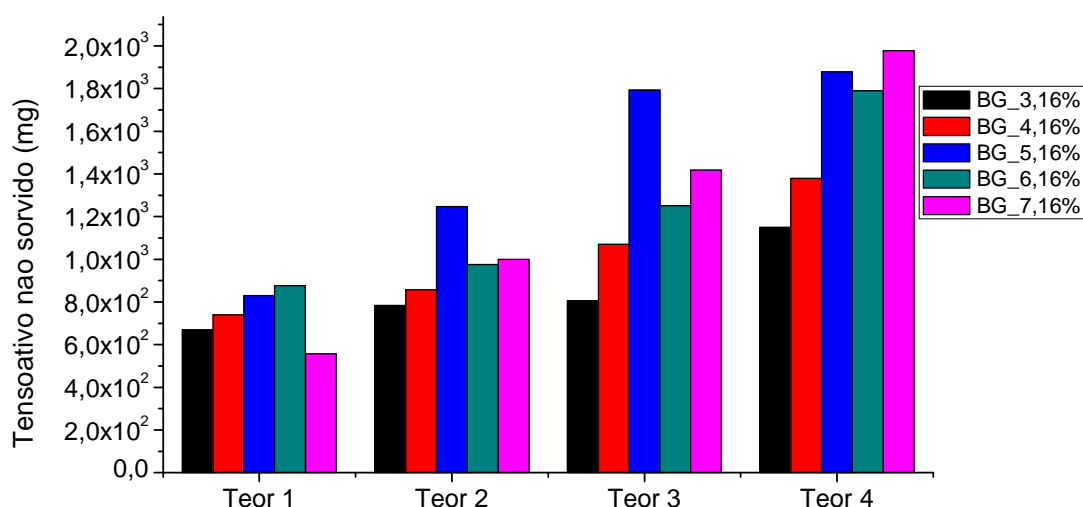


Figura 58. Quantidade de TA 50 que não foi sorvido na argila Brasgel

Na Figura 58 observa-se a quantidade de tensoativo que não foi sorvida na argila foi um pouco irregular, mesmo assim fica evidente que restou menos TA 50 na fase líquida quando foi utilizada a argila BG_3,16%, ou seja, mais tensoativo ficou sorvido na argila, por isso o valor de K_d foi maior para essa argila. Fato diferente do ocorrido com a argila Bentongel quando foi organofilizada com o mesmo tensoativo, pois a Bentongel apresentou um valor maior de K_d para a argila BT_7,16% na organofilização com o tensoativo TA 50 que é um tensoativo não-iônico, as pequenas diferenças nas composições químicas das argilas, como quantidades maiores de quartzo que indica a fração argila presente na amostra, quantidade maiores de Na_2O e tamanho da partícula na argila Brasgel, foram fatores que influenciáveis nos valores da constante K_d e consequentemente a sorção.

De forma geral infere-se que para as argilas Bentongel e Brasgel quando organofilizadas com o tensoativo iônico Praepagem WB, o modelo linear e Freundlich representaram de forma verídica os dados experimentais das duas argilas, porém o as isotermas para a argila Bentongel são classificadas como sendo do tipo C e S, diferente da argila Brasgel quando organofilizada com o mesmo tensoativo, pois o tipo da isoterma foi o C e L. Além desse fato foi observado que para ambas as argilas o teor de argila usado na organofilização

que correspondeu as concentrações 3,16%, 4,16%, 5,16%, 6,16% e 7,16% de argila seca, também foi outra variável influente, visto que mesmo tendo aumentado o teor de argila no processo de organofilização a capacidade de sorção da argila não aumentou proporcionalmente e como consequência a medida que foi aumentado o teor de argila mais tensoativo não foi sorvido e ficou na fase líquida. Dessa forma confirma-se que o tipo de argila influenciou o processo de sorção que consequentemente foi uma variável influente na organofilização^[78].

Quando as argilas foram organofilizadas com o tensoativo não-iônico todas as argilas foram ajustadas aos dois modelos utilizados (linear e Freundlich), e por serem ajustadas ao modelo de Freundlich o processo de sorção é através da adsorção em multicamadas. Comparando-se os resultados com os das mesmas argilas organofilizadas com o tensoativo iônico Praepagem WB, infere-se que o tipo de tensoativo também é uma variável influente na sorção, como já mostrado em outros estudos no processo de organofilização também^[78], fato esse visível nas isotermas, pois uma maior quantidade de tensoativo fica remanescente na fase líquida, quando as argilas são organofilizadas com o tensoativo iônico.

O porquê do tensoativo ser uma variável influente está relacionado como já mencionado com o tipo do mesmo, pois como o TA 50 é um tensoativo não-iônico a sorção dele na argila ocorre apenas por meio do processo de adsorção em multicamadas.

Vale salientar, que as isotermas são classificadas como sendo do tipo C (linear) S e L, logo uma característica das isotermas do tipo S é sorver mais o soluto à medida que o mesmo vai sendo adsorvido, ou seja, à medida que o tensoativo vai sendo sorvido na argila, a quantidade que já está sorvida favorece para que mais tensoativo seja sorvido^[79], efeito muito mais pronunciado nos tensoativos não-iônicos. Que como já mencionado esse fato pode ser explicado baseando-se que ocorre uma agregação do tensoativo na superfície^[82, 83], e consequentemente aumento da área de adsorção na superfície da argila. Como todas as isotermas foram ajustadas ao modelo de Freundlich, pode-se afirmar que a sorção do tensoativo ocorreu através da

adsorção em multicamadas, dessa forma mesmo para as argilas que as isothermas não foram classificadas como sendo do tipo S, provavelmente a medida que o tensoativo foi adsorvido em camadas, isso tenha provocado um aumento na área de adsorção e consequentemente a medida que se aumentou o teor de tensoativo a sorção foi favorecida.

O aumento na sorção do tensoativo também pode ser confirmado através dos difratogramas, visto que a distância interplanar das argilas organofílicas aumentou quando comparadas com a distância interplanar das bentoníticas que foram utilizadas no processo de organofilização e em função dos aumentos dos teores de tensoativo.

Uma possível explicação para o fenômeno que dificulta a difusão do tensoativo para os sítios de adsorção da argila durante a organofilização com o tensoativo WB, que como já mencionado é sorvido por meio de uma reação química estequiométrica e posteriormente por meio de adsorção, pode está relacionada como a elevada concentração de argila, pois se a mesma possui uma determinada área de troca, o aumento do teor de argila faz com que essa área aumente como o aumento da concentração de argila, porém o aumento da concentração de argila ocasiona uma diminuição na difusão, visto que quanto mais elevada for a concentração de argila, maior será a viscosidade do sistema. Se a viscosidade do sistema aumenta e provavelmente o deslocamento do tensoativo para a área de troca será menor à medida que se aumenta o teor de argila, desta forma mais tensoativo fica retido na fase líquida, restando apenas uma pequena área de adsorção lateral na argila para adsorver o tensoativo que ficou retido, porém o mecanismo de adsorção é fraco nesse tensoativo, pois o mesmo possui íons, essas são possíveis explicações para o fato das argilas quando organofilizadas com o WB possuírem uma capacidade de sorção afetada quando se aumenta o teor de argila.

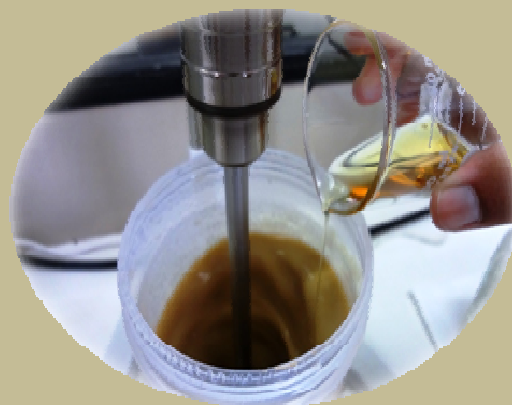
Na organofilização com o TA 50 que como já mencionado é um tensoativo não-iônico, o processo de sorção ocorre apenas pelo mecanismo de adsorção, logo há uma área maior para a adsorção a medida que o tensoativo é sorvido, quando comparada com a área de adsorção na argila quando organofilizada com o WB, possivelmente essa é uma explicação para a argila BT_7,16% ter apresentado um valor maior para K_d e K_f ,

Vale ressaltar que quando se aumenta muito a concentração de tensoativo na organofilização formam-se camadas de tensoativos na interface da argila e este fato dificulta o processo de moagem.



CAPÍTULO 5

Conclusão



5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados que foram apresentados no presente trabalho, pode-se inferir que:

- ✓ através das caracterizações física e mineralógica das argilas foi possível confirmar que as argilas utilizadas no processo de organofilização eram argilas bentoníticas, pois os resultados das análises foram característicos de argilas bentoníticas;
- ✓ por meio da técnica de difração de raios X (DRX), foi possível caracterizar e confirmar a modificação química das argilas bentoníticas, visto a que as argilas bentoníticas utilizadas na preparação das argilas organofílicas apresentaram distância interplanar menor que as argilas organofilizadas;
- ✓ o método usado para verificar a quantidade de tensoativo sorvido na argila se mostrou eficiente, pois, foi possível aplicar os modelos matemáticos para obtenção das isotermas e dos devidos parâmetros para cada ensaio, utilizando os dados fornecidos na análise termogravimétrica (TG);
- ✓ ao analisar K_d , percebeu-se que a mesma é uma constante muito importante na quantificação da sorção de tensoativo, onde por meio dessa foi possível analisar em quais concentrações de argila e qual argila foi capaz de sorver mais os tensoativos estudados;
- ✓ através dos estudos foi possível inferir que o tipo de argila, o tipo de tensoativo e que a viscosidade são variáveis influenciáveis no processo de sorção;
- ✓ através dos estudos sobre a sorção, foi possível inferir através do modelos de isotermas que o tensoativo foi sorvido na argila através do processo de adsorção em multicamadas e adsorção cooperativa.

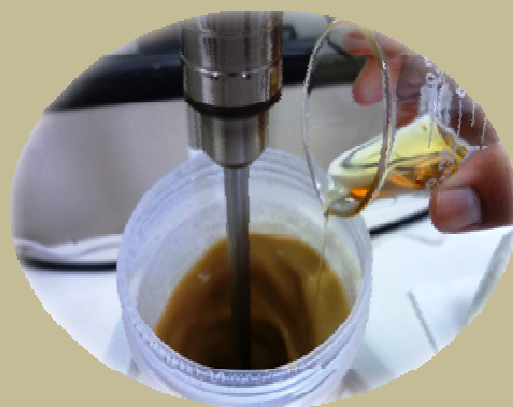
De modo geral, pode-se afirmar através do estudo da sorção/troca catiônica de tensoativos iônicos e não-iônicos, que para o tensoativo não-iônico

(TA 50) o processo de sorção ocorreu apenas pelo mecanismo de adsorção em multicamadas e que para o tensoativo iônico (WB) o processo de sorção ocorreu de duas maneiras, sendo inicialmente uma reação química estequiométrica para posteriormente ocorrer uma adsorção, onde as argilas que apresentaram maior capacidade de sorção foram: a Bentongel de concentração 3,16%, quando organofilizada com o WB; a Brasgel de concentração 3,16% quando organofilizada com o WB; a Bentongel de concentração 7,16% quando organofilizada com o TA 50 e a Brasgel de concentração 3,16% quando organofilizada com o TA 50.



CAPÍTULO 6

Sugestões



6. SUGESTÕES

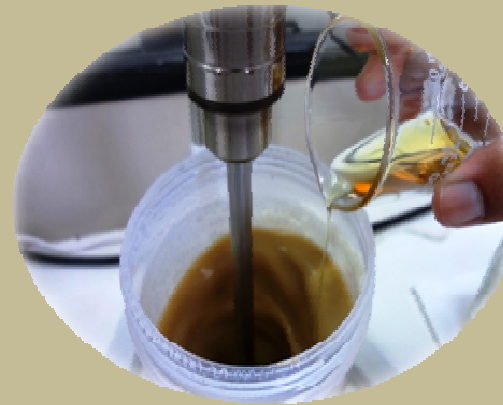
Para a continuidade deste trabalho e para futuras contribuições nas pesquisas para melhoria na produção de argilas organofílica são sugeridas as seguintes pesquisas:

1. realizar o estudo da sorção verificando e controlando o pH do meio;
2. estudar o processo de sorção na organofilização feita sem o aquecimento da água;
3. quantificar o tensoativo sorvido por meio de outras técnicas (como a cromatografia);
4. estudar a sorção em outras argilas bentoníticas que são geralmente usadas em processo de organofilização;
5. estudar a sorção de outros tensoativos que são comumente usados na organofilização de argilas bentoníticas;
6. realizar o estudo da dessorção.



CAPÍTULO 7

Referências



7. REFERÊNCIAS

1. PAIVA, L. B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V., **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Cerâmica, Vol. 54, p. 213-226, 2008.
2. SOUZA, P. S., **Tecnologia das Argilas**. 1ª Ed., São Paulo: Ed. da USP/Edgard Blucher Ltda, 1975.
3. CARDOSO, J.J.B., **Estudo do inchamento de bentonitas sódicas e avaliação do desempenho de inibidores pela difração de raios X**, Tese Apresentada ao Programa de Pós Graduação de Engenharia Nuclear, Abril, 2005.
4. FERREIRA, J.N.; COGO, J. M.; MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L., **CARACTERIZAÇÃO DE UMA ARGILA BENTONITA DO NORDESTE**, Anais do 50º Cong. Bras. de Química, Cuiabá, MT (2010).
5. TU-GEN, F.; HONG-BIN, C.; DE-AN, S.; BING, D., Swelling characteristics of immersed sand-bentonite mixtures. **J. Cent. South Univ. Technol.** (2008) 15(s2): 203–208.
6. DÍAZ, V.; R, F.; SANTOS, P. S., **Studies on the acid activation of braziliansmectitic clays**. Quim. Nova, Vol. 24, No. 3, 345-353, 2001.
7. MENEZES, R.R.; JÚNIOR, M. M. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C., **Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba**. Cerâmica 54, 152-159, 2008.
8. RODRÍGUEZ-SARMIENTO, D.C.; PINZÓN-BELLO, J.A., **Applied Clay Science** **18**, 173–181, 2001.
9. FETTER, C. W., **Contaminant Hydrogeology**, 2 ed, chapters 2, 3, 5, 7, New Jersey, USA, Prentice Hall, 1999.

10. FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. (1979) - Groundwater. Prentice Hall, Inc. U.S. 604 pp.
11. FERREIRA, M.B., **Estudo paramétrico do transporte e remediação de hpa em solo com o programa modflow**, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, 2010.
12. ZANELLA, O. **Sorção de Nitrato de Carvão Ativado Tratado com CaCl_2 : Estudo de ciclos de sorção/ Regeneração**, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, 2012.
13. ELBACHÁ, A. T., **Estudo da Influência de Alguns Parâmetros no Transporte de Massa em Solos Argilosos**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia, 1989.
14. COSTA, P. O. S., **Avaliação em laboratório, do transporte de Contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, 2002.
15. SOUSA, F. K. A., **Estudo de composições de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas**, Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.
16. COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SANTOS, H.S., **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades**. Quim. Nova, Vol. 30, n. 1, 146-152, 2007.
17. YONG, R.N., MOHAMED, A.M.O., WARKENTIM, B.P., **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam: Elsevier, p. 327, 1992.
18. SILVA, A. R. V. E FERREIRA, H. C., **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e**

produtores/fornecedores nacionais e internacionais, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2 (2008a) 26-35.

19. GRIM, E.R., **Clay Mineralogy**, 2ª Ed., USA: McGraw-Hill Book Co. Inc., 1968.

20. HANNA, R. A.; SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; VIEIRA, A. L., **O uso das argilas esmectíticas da região de franca, sp como adsorventes de compostos petroquímicos**. Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal), Vol. 15 (2), p. 59 - 66, 2005.

21. DARLEY, H.C.H. & GRAY, G.R., **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.

22. DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D., KIM, S., WHITE, J.L., CHO, J.W., PAUL, D. R., **Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites**, Polymer 42, p. 9513-9522, 2001.

23. FERREIRA, H. S., **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Novembro, 2005.

24. HRACHOVÁ, J.; KOMADEL, P.; FAJNOR, V.S., **The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite**, Materials Letters 61, p. 3361–3365, 2007.

25. TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. Quim. Nova, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

26. SILVA, T. N. C., Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), **Bentonita**, Sumário, 2011.
27. FOLETTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. **Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização no descoramento de óleo vegetal**, Materials Research, v. 4, p. 211-215, 2001.
28. NETA, L. S. F, **Clarificação de bebidas fermentadas utilizando o processo de microfiltração**, Tese de Doutorado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Janeiro, 2005.
29. TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; GUERRAS, H. O. C.; SOARES, F. A. L., **Uso de bentonita na remediação de solos contaminados com zinco: Efeito na produção de feijão**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 15, n. 9, p. 917–923, 2011.
30. NASCIMENTO, R. C. A. M.; AMORIM, L. V.; SANTANA, L. N. L., **Desenvolvimento de fluidos aquosos com bentonita para perfuração de poços de petróleo onshore**. Cerâmica, v. 56, p. 179-187, 2010.
31. ANDRADE, L.; COVELO, E.F.; VEGA, F.A., **Uso de Arcillas Especiales para Depuración de Aguas Residuales**. La Serena, v. 16, n. 1, 2005.
32. FERREIRA, H. S., **Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos**, Tese Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Maio, 2009.
33. COSSIELLO, R. F.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. S.; COSTA, D. L.; FERREIRA, H. C.; MELO, T. J. A.; SILVA, A. L. C., **Processo de obtenção de filossilicatos organofílicos, filossilicatos organofílicos e usos**, Revista da propriedade Industrial, n. 2087, PI 0901329-6 a2 (22), 30/04/2009.

34. NÓBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A., **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 (2011)84-90.
35. JORDAN, J. W., **Organophilic bentonites: swelling in organic liquids**, J. phys. Coli Chem 53(2), p. 294-306, 1949.
36. SHENG, G. Y.; BOYD, S. A. **Clays and Clay Minerals**, 46, p. 10-17, 1998.
37. BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C., **Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo**. Scientia Plena, v. 5, n. 7, 2009.
38. SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F., **Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água**. Scientia Plena, v. 7, n. 9, 2011.
39. WAELKENS, B. E., **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organifílica e carvão ativado granular**. Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Hidráulica e Sanitária, 2010.
40. MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; SILVA, V. J.; SILVA, F. M.; RODRIGUES, M. G. F.; **Síntese e caracterização de argila organofílica a partir da argila verde-lodo in natura**, 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Brasil.
41. FERNANDES, M. R., **Desenvolvimento de um novo combustível Microemulsionado base-diesel**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Nov., 2005.

42. MINATTI, E., **Um novo modelo para a interação entre polímeros neutros hidrossolúveis e surfactantes**. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
43. AMORIM, E., **Adsorção de tensoativos em resina trocadora de cátions**, Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação do Instituto de Química, Fev., 1995.
44. VALENZUELA-DÍAZ, F. R., **Obtenção, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo 1994.
45. MARTINS, A. B., **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**, Relatório ANP/PRH-25 (2007).
46. JOSÉ, C. L. V.; DÍAZ, C. A.; BUCHLER, P. M., **Sinterização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol**, Anais do 46º Cong. Bras. Cerâmica, S. Paulo, SP (2002).
47. NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M., **Biossurfactantes: Propriedades e aplicações**. Quim. Nov., Vol. 25, p. 772-775, 2002.
48. LAGALY, G., **Clays Clay Minerals**30 (1982) 215.
49. SANCTIS, D. S.; DIEZ, M. A.; PALMA, E. J., **Formulando xampus com baixa irritabilidade**, Artigo Técnico Oxiten, ART CS002 – 06/2000.
50. SANCTIS, D. S., **Formulando detergentes com baixa irritabilidade**, Artigo Técnico Oxiten, ART DT001 – 12/2001.
51. SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C., **Organofilização de argilas bentoníticas**

com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo, Cerâmica, v.58, p. 317-327, 2012.

52. SILVA, P. K. L., **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna usando tensoativo de origem vegetal**, Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Fev., 2008.

53. SOMERA, B. F.; OLIVEIRA, F. M.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S. R. G., **Extração/pré-concentração de íons cobre no ponto nuvem explorando a formação de complexos com dmit [4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-tionato]**, Quim. Nova, v. 35, n. 8, p. 1600-1605, 2012.

54. DABROWSKI, A. Adsorption – theory to practice, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

55. VARZACACOU, N. N., **Interação de gasolina, benzeno, tolueno e xilenos com argilominerais esmectíticos da formação resende, bacia de São Paulo**, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica, 2009.

56. VARZACACOU apud VELDE, B., **Origin and mineralogy of clays**. Springer-Verlag, Berlin, p. 334, 1995.

57. VARZACACOU apud PARKER, A. & RAE, J. E., **Environmental Interaction of Clays. Clays and the Environment**. Springer-Verlag, Berlin, p. 271, 1998.

58. FREITAS- VINHAL, I. C.; MALDONADO, A. C. D. ; ALVARENGA, C. B; CAMARGO, R.; WENDLING, B., **Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir**, Agropecuária Técnica, v. 31, n. 2, p. 153-163, 2010.

59. REIS, M. J., **Estudo da adsorção de tensoativo aniônico sulfonados em hidróxido duplos lamelares**, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, 2004.

60. GILES, C.H.; SMITH, D.Y.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. ***Theoretical Journal of Colloid and Interface Science***, 47(3):755-765, 1974.
61. FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETE, L. V. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 39, no. 3, p. 494-506, 2009.
62. SOUSA, F. K. A., **Estudo de composições de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas**, Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.
63. BORGES, A. F., **Avaliação dos mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos**, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, 1996.
64. USEPA, Environmental Protection Agency (1999a) – **Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d, Values – Volume I: the K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes**, EPA/402-R-99-004A. Office of Air and Radiation, Washington. 212pp.
65. COSTA, P. O. S., **Avaliação em laboratório, do transporte de Contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA**, Dissertação Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Maio 2002.
66. BARIZON, R. R. M.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L., **Sorção e dessorção do imazaquin em solos com diferentes características granulométricas, químicas e mineralógicas**, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 29, n. 5, 2005.

67. PINTO, F. A., **Sorção e dessorção de fósforo em solos de cerrado**, Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Agronomia, Julho, 2012.
68. VOSS, M.; THOMAS, R. W. S. P., **Sorção de cobre e manganês por bactérias rizosféricas do trigo**, Ciência Rural, v.31, n.6, p.947-951, 2001.
69. SHEN, Y. H., **Sorption of non-ionic surfactants to soil: the role of soil mineral composition**, Chemosphere, v. 41 p. 711-716, 2000.
70. CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V., **Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros pelo Azul de Metileno e sua correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas**. Cerâmica, v. 20, n. 79, p. 305, 1974.
71. NARANJO, P. M.; SHAM, E. L.; CASTELLÓN, E. R.; SÁNCHEZ, R. M. T.; TORRES, E. M. F., **Identification and quantification of the interaction mechanisms between the cationic surfactant HDTMA-BR and montmorillonite**, Clays and Clay Minerals, V. 61, n. 2, p.98–106, 2013.
72. HEDLEY, C. B.; YUAN, G.; THENG, B. k. G. **Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants**, Applied Clay Science, V. 35, p. 180-188, 2007.
73. SILVA, W. C., **Argila Organofílica como Agente Microbiano pra Tintas**. Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.
74. SOUSA, F. K. A., **Estudo de composições de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas**, Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.

75. FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. C., **Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos**, Cerâmica, V. 54, P. 77-85, 2008.
76. BATISTA, A. P.; MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A., NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C., **Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-PB**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3, p. 64-71, 2009.
77. COELHO, C. P. D., **Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e Argila Esmectíticas**, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Materiais, 2008
78. FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L. F.; MENEZES, R. R.; CARTAXO, J. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C, **Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas**, Cerâmica, V. 59, P. 277-284, 2013.
79. FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. **Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em Argissolo Vermelho-Amarelo**, Química Nova, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.
80. GILES C.H.; SMITH D.Y.;HUITSON, A., **A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I**, Theoretical Journal of Colloid and Interface Science, v. 47(3), p. 755-765. 1974.
81. SCHWARZENBACH Apud OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M., **Comportamento dos herbicidas no ambiente**. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J. Plantas daninhas e seu manejo. Guaíba: Agropecuária, 2001. p. 315-362.
82. PARIA, S.; MANOHAR, C.; KHILAR, K. C. **Kinetics of adsorption of anionic, cationic, and nonionic surfactants**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, p. 3091-3098. 2005.

83. ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A.M. **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial**. Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 25, n.1-2, p. 73-85, 2006.
84. KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., **Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust**, Journal of Colloid and Interface Science, 2005.



CAPÍTULO 8

Apêndice



APÊNDICE 1 - CÁLCULOS REALIZADOS BASEADO NOS DADOS DE TEMOGRAVIMETRIA PARA QUANTIFICAR O TENSOATIVO SORVIDO NA ARGILA

Argila organofílica	Perda de Massa do tensoativo puro no TG (%)	tensoativo pesado com relação à matéria ativa (g)	Perda de umidade da argila não organofilizada (%)	Perda de umidade da argila organofílica(%)	Perda de OH da argila (%)	Diferença entre argila úmida e organofílica (%)	Umidade da argila(g)	Argila sem Umidade (g)	Massa total: argila+ tensoativo (g)	Fração teórica de tensoativo (%)	Fração teórica de argila (%)	Perda total experimental na amostra (%)	Perda de massa experimental de tensoativo (%)	Massa de tensoativo na amostra (g)
BT_3,16_1_WB	81,2644	16,2206	12,0380	1,9360	4,9760	10,1020	4,7890	42,6170	58,8377	27,5684	72,4316	33,7550	26,8430	15,7938
BT_3,16_2_WB	81,2644	19,8202	12,0380	1,8040	4,9760	10,2340	4,8513	42,5528	62,3730	31,7769	68,2231	36,5810	29,8010	18,5878
BT_3,16_3_WB	81,2644	21,3713	12,0380	1,6450	4,9760	10,3930	4,9265	42,4760	63,8473	33,4726	66,5274	37,7290	31,1080	19,8616
BT_3,16_4_WB	81,2644	23,9313	12,0380	1,4830	4,9760	10,5550	5,0039	42,4035	66,3349	36,0765	63,9235	39,0970	32,6380	21,6504
BT_4,16_1_WB	81,2644	14,3411	12,0380	1,4630	4,9760	10,5750	4,3998	37,2062	51,5473	27,8213	72,1787	32,0600	25,6210	13,2069
BT_4,16_2_WB	81,2644	15,7853	12,0380	3,1140	4,9760	8,9240	3,7127	37,8907	53,6761	29,4086	70,5914	36,3380	28,2480	15,1624
BT_4,16_3_WB	81,2644	18,1172	12,0380	2,5270	4,9760	9,5110	3,9571	37,6488	55,7659	32,4879	67,5121	38,5490	31,0460	17,3131
BT_4,16_4_WB	81,2644	18,1172	12,0380	2,5270	4,9760	9,5110	3,9571	37,6488	55,7659	32,4879	67,5121	38,5490	31,0460	17,3131
BT_5,16_1_WB	81,2644	20,7759	12,0380	2,0460	4,9760	9,9920	4,1576	37,4514	58,2273	35,6807	64,3193	40,7120	33,6900	19,6168

BT_5,16_2_WB	81,2644	16,8741	12,0380	2,2280	4,9760	9,8100	5,0622	46,5398	63,4140	26,6095	73,3905	33,7970	26,5930	16,8637
BT_5,16_3_WB	81,2644	19,6606	12,0380	1,9400	4,9760	10,0980	5,2108	46,3915	66,0521	29,7653	70,2347	36,3090	29,3930	19,4147
BT_5,16_4_WB	81,2644	23,1851	12,0380	0,9280	4,9760	11,1100	5,7331	45,8702	69,0552	33,5747	66,4253	37,7200	31,8160	21,9706
BT_6,16_1_WB	81,2644	25,9385	12,0380	1,4750	4,9760	10,5630	5,4511	46,1549	72,0933	35,9790	64,0210	40,8810	34,4300	24,8217
BT_6,16_2_WB	81,2644	20,8469	12,0380	1,1910	4,9760	10,8470	6,6822	54,9215	75,7685	27,5140	72,4860	33,7570	27,5900	20,9045
BT_6,16_3_WB	81,2644	23,4154	12,0380	3,6480	4,9760	8,3900	5,1687	56,4370	79,8523	29,3233	70,6767	34,8270	26,2030	20,9237
BT_6,16_4_WB	81,2644	26,8105	12,0380	1,9300	4,9760	10,1080	6,2272	55,3790	82,1896	32,6203	67,3797	36,9410	30,0350	24,6856
BT_7,16_1_WB	81,2644	30,8520	12,0380	0,3690	4,9760	11,6690	7,1886	54,4156	85,2676	36,1826	63,8174	39,9950	34,6500	29,5452
BT_7,16_2_WB	81,2644	23,4597	12,0380	2,2950	4,9760	9,7430	6,9764	64,6277	88,0874	26,6323	73,3677	32,7340	25,4630	22,4297
BT_7,16_3_WB	81,2644	27,2809	12,0380	2,3890	4,9760	9,6490	6,9095	64,6987	91,9796	29,6597	70,3403	34,3770	27,0120	24,8455
BT_7,16_4_WB	81,2644	31,1153	12,0380	2,3380	4,9760	9,7000	6,9455	64,6578	95,7731	32,4886	67,5114	36,6530	29,3390	28,0989
BT_3,16_1_TA	100,0000	9,7136	12,0380	2,2630	4,6640	9,7750	3,0894	28,5153	38,2289	25,4090	74,5910	31,4300	24,5030	9,3672
BT_3,16_2_TA	100,0000	11,3015	12,0380	1,5020	4,6640	10,5360	3,3298	28,2743	39,5758	28,5566	71,4434	33,2440	27,0780	10,7163
BT_3,16_3_TA	100,0000	13,8991	12,0380	1,6940	4,6640	10,3440	3,2700	28,3425	42,2416	32,9038	67,0962	37,7310	31,3730	13,2525
BT_3,16_4_TA	100,0000	15,2089	12,0380	2,1230	4,6640	9,9150	3,1339	28,4734	43,6823	34,8170	65,1830	38,6480	31,8610	13,9176
BT_4,16_1_TA	100,0000	13,7195	12,0380	1,9370	4,6640	10,1010	4,2043	37,4187	51,1382	26,8283	73,1717	32,5250	25,9240	13,2571

BT_4,16_2_ TA	100,0000	15,7479	12,0380	2,3580	4,6640	9,6800	4,0290	37,5926	53,3405	29,5233	70,4767	35,0600	28,0380	14,9556
BT_4,16_3_ TA	100,0000	17,5561	12,0380	2,8090	4,6640	9,2290	3,8398	37,7662	55,3223	31,7342	68,2658	38,8920	31,4190	17,3817
BT_4,16_4_ TA	100,0000	20,7122	12,0380	1,3800	4,6640	10,6580	4,4338	37,1667	57,8789	35,7854	64,2146	39,1630	33,1190	19,1689
BT_5,16_1_ TA	100,0000	16,4889	12,0380	2,6110	4,6640	9,4270	4,8646	46,7381	63,2270	26,0789	73,9211	32,6460	25,3710	16,0413
BT_5,16_2_ TA	100,0000	19,0202	12,0380	2,2310	4,6640	9,8070	5,0632	46,5654	65,5856	29,0006	70,9994	34,6980	27,8030	18,2348
BT_5,16_3_ TA	100,0000	21,5287	12,0380	2,7840	4,6640	9,2540	4,7779	46,8526	68,3813	31,4833	68,5167	36,7970	29,3490	20,0692
BT_5,16_4_ TA	100,0000	24,2205	12,0380	1,5350	4,6640	10,5030	5,4096	46,0955	70,3160	34,4452	65,5548	38,8290	32,6300	22,9441
BT_6,16_1_ TA	100,0000	19,7124	12,0380	2,4100	4,6640	9,6280	5,9314	55,6748	75,3872	26,1482	73,8518	32,3180	25,2440	19,0307
BT_6,16_2_ TA	100,0000	22,5654	12,0380	2,4380	4,6640	9,6000	5,9136	55,6864	78,2518	28,8369	71,1631	35,1350	28,0330	21,9363
BT_6,16_3_ TA	100,0000	24,8923	12,0380	1,9740	4,6640	10,0640	6,2004	55,4090	80,3013	30,9986	69,0014	36,4320	29,7940	23,9250
BT_6,16_4_ TA	100,0000	28,0738	12,0380	1,7850	4,6640	10,2530	6,3160	55,2857	83,3595	33,6780	66,3220	38,9910	32,5420	27,1268
BT_7,16_1_ TA	100,0000	22,5194	12,0380	2,7130	4,6640	9,3250	6,6769	64,9256	87,4450	25,7527	74,2473	33,0310	25,6540	22,4331
BT_7,16_2_ TA	100,0000	26,9439	12,0380	2,2640	4,6640	9,7740	6,9999	64,6172	91,5611	29,4272	70,5728	35,9850	29,0570	26,6049
BT_7,16_3_ TA	100,0000	29,6453	12,0380	1,5200	4,6640	10,5180	7,5323	64,0811	93,7264	31,6296	68,3704	37,3220	31,1380	29,1845
BT_7,16_4_ TA	100,0000	33,2892	12,0380	1,6540	4,6640	10,3840	7,4359	64,1733	97,4625	34,1559	65,8441	39,6010	33,2830	32,4384
BG_3,16_1_WB	81,2644	15,6574	9,8850	2,2270	6,0200	7,6580	3,6305	43,7768	59,4342	26,3440	73,6560	33,4420	25,1950	14,9745

BG_3,16_2_WB	81,2644	17,4454	9,8850	1,6230	6,0200	8,2620	3,9168	43,4906	60,9360	28,6291	71,3709	35,4060	27,7630	16,9177
BG_3,16_3_WB	81,2644	20,7852	9,8850	1,6690	6,0200	8,2160	3,8946	43,5079	64,2931	32,3289	67,6711	37,5620	29,8730	19,2063
BG_3,16_4_WB	81,2644	23,3452	9,8850	1,8360	6,0200	8,0490	3,8158	43,5916	66,9368	34,8765	65,1235	39,8180	31,9620	21,3943
BG_4,16_1_WB	81,2644	13,7800	9,8850	1,6960	6,0200	8,1890	3,4074	38,2015	51,9816	26,5094	73,4906	32,1230	24,4070	12,6871
BG_4,16_2_WB	81,2644	16,2252	9,8850	2,6520	6,0200	7,2330	3,0093	38,5961	54,8213	29,5965	70,4035	34,1290	25,4570	13,9558
BG_4,16_3_WB	81,2644	18,2521	9,8850	2,8380	6,0200	7,0470	2,9322	38,6774	56,9294	32,0609	67,9391	37,3590	28,5010	16,2255
BG_4,16_4_WB	81,2644	20,5180	9,8850	1,0450	6,0200	8,8400	3,6775	37,9231	58,4411	35,1088	64,8912	38,8480	31,7830	18,5743
BG_5,16_1_WB	81,2644	17,0032	9,8850	3,3400	6,0200	6,5450	3,3774	48,2256	65,2288	26,0670	73,9330	32,0130	22,6530	14,7763
BG_5,16_2_WB	81,2644	19,8025	9,8850	1,4770	6,0200	8,4080	4,3390	47,2672	67,0697	29,5253	70,4747	33,3860	25,8890	17,3637
BG_5,16_3_WB	81,2644	22,6225	9,8850	2,3950	6,0200	7,4900	3,8650	47,7365	70,3591	32,1530	67,8470	36,0840	27,6690	19,4677
BG_5,16_4_WB	81,2644	25,3801	9,8850	1,6380	6,0200	8,2470	4,2561	47,3516	72,7317	34,8955	65,1045	37,9090	30,2510	22,0021
BG_6,16_1_WB	81,2644	20,2495	9,8850	1,7520	6,0200	8,1330	5,0106	56,5973	76,8469	26,3505	73,6495	30,9350	23,1630	17,8000
BG_6,16_2_WB	81,2644	23,5397	9,8850	2,5440	6,0200	7,3410	4,5224	57,0825	80,6222	29,1975	70,8025	34,1880	25,6240	20,6586
BG_6,16_3_WB	81,2644	26,8496	9,8850	2,0320	6,0200	7,8530	4,8382	56,7712	83,6208	32,1087	67,8913	35,0630	27,0110	22,5868
BG_6,16_4_WB	81,2644	30,0692	9,8850	1,5310	6,0200	8,3540	5,1466	56,4602	86,5294	34,7503	65,2497	38,5100	30,9590	26,7886
BG_7,16_1_WB	81,2644	23,6050	9,8850	2,0330	6,0200	7,8520	5,6223	65,9811	89,5861	26,3489	73,6511	30,4340	22,3810	20,0503

BG_7,16_2_WB	81,2644	27,3805	9,8850	1,6810	6,0200	8,2040	5,8745	65,7305	93,1110	29,4063	70,5937	33,1250	25,4240	23,6725
BG_7,16_3_WB	81,2644	31,2592	9,8850	2,0700	6,0200	7,8150	5,5959	66,0088	97,2680	32,1372	67,8628	36,7100	28,6200	27,8381
BG_7,16_4_WB	81,2644	35,1447	9,8850	0,8720	6,0200	9,0130	6,4533	65,1471	100,2917	35,0424	64,9576	37,0900	30,1980	30,2861
BG_3,16_1_TA	100,0000	14,5199	9,8850	1,2420	6,0200	8,6430	4,0975	43,3109	57,8308	25,1076	74,8924	32,0730	24,8110	14,3484
BG_3,16_2_TA	100,0000	16,7604	9,8850	1,2770	6,0200	8,6080	4,0809	43,3271	60,0875	27,8933	72,1067	34,6190	27,3220	16,4171
BG_3,16_3_TA	100,0000	19,9619	9,8850	1,3860	6,0200	8,4990	4,0292	43,3789	63,3408	31,5151	68,4849	37,4080	30,0020	19,0035
BG_3,16_4_TA	100,0000	22,2612	9,8850	1,0500	6,0200	8,8350	4,1882	43,2170	65,4782	33,9979	66,0021	38,4340	31,3640	20,5366
BG_4,16_1_TA	100,0000	13,4272	9,8850	1,6540	6,0200	8,2310	3,4246	38,1810	51,6082	26,0175	73,9825	32,2570	24,5830	12,6869
BG_4,16_2_TA	100,0000	14,8722	9,8850	1,6550	6,0200	8,2300	3,4243	38,1830	53,0552	28,0315	71,9685	34,0910	26,4160	14,0151
BG_4,16_3_TA	100,0000	17,6360	9,8850	1,8630	6,0200	8,0220	3,3374	38,2661	55,9021	31,5480	68,4520	37,5170	29,6340	16,5660
BG_4,16_4_TA	100,0000	19,7193	9,8850	1,1370	6,0200	8,7480	3,6396	37,9648	57,6841	34,1850	65,8150	38,9510	31,7940	18,3401
BG_5,16_1_TA	100,0000	16,4832	9,8850	2,0010	6,0200	7,8840	4,0683	47,5337	64,0169	25,7482	74,2518	32,4720	24,4510	15,6528
BG_5,16_2_TA	100,0000	18,2897	9,8850	1,4890	6,0200	8,3960	4,3329	47,2744	65,5641	27,8959	72,1041	33,5020	25,9930	17,0421
BG_5,16_3_TA	100,0000	20,8159	9,8850	2,0750	6,0200	7,8100	4,0302	47,5726	68,3885	30,4377	69,5623	35,9110	27,8160	19,0230
BG_5,16_4_TA	100,0000	24,2268	9,8850	0,7400	6,0200	9,1450	4,7200	46,8929	71,1197	34,0648	65,9352	38,1830	31,4230	22,3479
BG_6,16_1_TA	100,0000	18,4810	9,8850	2,2860	6,0200	7,5990	4,6824	56,9368	75,4178	24,5048	75,4952	31,6490	23,3430	17,6048

BG_6,16_2_ TA	100,0000	21,6908	9,8850	1,1870	6,0200	8,6980	5,3583	56,2451	77,9359	27,8316	72,1684	33,7870	26,5800	20,7154
BG_6,16_3_ TA	100,0000	25,6447	9,8850	2,0400	6,0200	7,8450	4,8326	56,7686	82,4133	31,1172	68,8828	37,6580	29,5980	24,3927
BG_6,16_4_ TA	100,0000	28,7116	9,8850	1,3830	6,0200	8,5020	5,2374	56,3642	85,0758	33,7482	66,2518	39,0480	31,6450	26,9222
BG_7,16_1_ TA	100,0000	21,5542	9,8850	1,3960	6,0200	8,4890	6,0784	65,5247	87,0789	24,7525	75,2475	31,5290	24,1130	20,9973
BG_7,16_2_ TA	100,0000	26,1901	9,8850	1,3400	6,0200	8,5450	6,1184	65,4840	91,6741	28,5687	71,4313	34,8380	27,4780	25,1902
BG_7,16_3_ TA	100,0000	29,6702	9,8850	1,6300	6,0200	8,2550	5,9114	65,6985	95,3687	31,1110	68,8890	37,2730	29,6230	28,2511
BG_7,16_4_ TA	100,0000	33,2252	9,8850	0,9850	6,0200	8,9000	6,3739	65,2434	98,4686	33,7419	66,2581	38,7380	31,7330	31,2470