

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“ADSORÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO UTILIZADO EM FLOTAÇÃO POR
VERMICULITA HIDROFÓBICA”**

Autora: Dalila Moreira da Silveira

Orientador: Prof. Dr. Jader Martins

Co-orientadora: Prof(a). Dr(a). Tânia Márcia Sacramento Mello

Julho/2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO - ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

**“ADSORÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO UTILIZADO EM FLOTAÇÃO POR
VERMICULITA HIDROFÓBICA”**

Autora: Dalila Moreira da Silveira

Orientador: Prof. Dr. Jader Martins

Co-orientadora: Prof(a). Dr(a). Tânia Márcia Sacramento Mello

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral, área de concentração: Tratamento de Minérios.

Ouro Preto, julho de 2005.

S587a Silveira, Dalila Moreira da.

Adsorção de um ácido graxo utilizado em flotação por vermiculita hidrofóbica [manuscrito]. / Dalila Moreira da Silveira. – 2006.
xvi, 174f. : il. color., graf., tabs.

Área de concentração: tratamento de Minério.

Orientador: Prof. Dr. Jader Martins.

Co-Orientadora: Prof^a Dr^a Tânia Márcia Sacramento Mello.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia Mineral. Programa de pós-graduação em Engenharia Mineral.

1. Minérios – Tratamento - Teses. 2. Adsorção - Teses. 4. Vermiculita – Teses. 5. Flotação - Teses. 6. Resíduos - Teses I. Universidade Federal. de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia Mineral. Programa de pós-graduação em Engenharia Mineral. II. Título.

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

**ADSORÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO UTILIZADO EM FLOTAÇÃO POR
VERMICULITA HIDROFÓBICA**

AUTORA: DALILA MOREIRA DA SILVIERA

Esta dissertação foi apresentada em sessão pública e aprovada em 29 de Julho de 2005, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Jader Martins (Orientador/UFOP)

Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil (UFOP)

Prof. Dr. José Roberto (CEFET-ES)

Dedico essa minha conquista a meus pais, fundamentais em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pai de infinita bondade que me deu sabedoria e disposição para a realização de mais uma etapa da minha vida.

A meus amados pais, Wilma e Antônio Carlos pela educação, carinho, amor e incentivo indispensáveis em todos os momentos, fontes de apoio e paciência. Tudo que sou agradeço a vocês! A meus queridos irmãos, Patrícia e Rodrigo, pela força em momentos de fraqueza, pela união e amizade que se intensificaram cada vez mais. Ao meu namorado Darly pela atenção, carinho, apoio, companhia, incentivo compartilhados em todos os momentos deste trabalho.

Ao meu orientador, professor Jader Martins pela oportunidade e disciplina. A professora Tânia Márcia, pelo acompanhamento, atenção e revisão do estudo; ao professor Laurent Frédéric pela paciência, incentivo e acompanhamento diário do meu trabalho: agradeço pelos ensinamentos adquiridos, pela boa vontade, disponibilização do local de trabalho, pela confiança e amizade de vocês. Aos professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Mineral (DEMIN/EM/UFOP), pelo apoio e ensinamentos. Aos professores Maurício, Geraldo Magela, Angélica e Cornélio pela contribuição e apoio científico nos momentos finais deste trabalho. Ao professor José Davi pelas palavras de apoio e incentivo durante toda minha vida acadêmica.

Aos técnicos do Laboratório de Tratamento de Minérios (DEMIN/EM/UFOP), pela convivência amigável e colaboração na parte inicial de caracterização. Ao Núcleo de Valorização de Materiais Minerais e ao CETEC pelas análises concedidas.

Ao aluno de iniciação científica Leandro pela participação na realização dos testes de adsorção. A minha amiga Welca pelas conversas e discussões sobre o encaminhamento do meu trabalho. Aos alunos de iniciação científica do laboratório de química: Julio e Osvaldo que me ajudaram no tratamento estatístico e nas isotermas de adsorção. Aos amigos de sempre pelas palavras incentivo.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral em tudo o que foi requerido. A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos Jardel, Maria Fernanda, Érica e Alisson pelo companherismo e amizade durante todo essa etapa da minha vida.

O que uma pessoa se torna ao longo da vida depende de duas coisas:
das oportunidades que teve e das escolhas que fez

Paradigma do desenvolvimento humano

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT	xix
CAPÍTULO I.....	1
CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	3
1.2.1. GERAIS	3
1.2.2. ESPECÍFICOS.....	3
1.3. PROPOSTA DE TRABALHO	4
CAPÍTULO II.....	6
ASPECTOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1. MINERAL VERMICULITA.....	6
2.1.1. Características do Mineral Vermiculita	7
2.2. VERMICULITA EXPANDIDA	8
2.2.1. Aplicações da Vermiculita Expandida.....	9
2.3. VERMICULITA HIDROFÓBICA	10
2.4. MECANISMO DE ADSORÇÃO.....	10
2.5. AÇÃO ADSORVENTE DA VERMICULITA.....	12
2.6. REAGENTE DE ESTUDO – ÁCIDO OLÉICO.....	14
2.6.1. Aplicação de Reagentes na Indústria de Mineração	14
2.6.1.1. Coletores	15
CAPÍTULO III.....	17
MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. AMOSTRAS	17
3.2. MÉTODOS GERAIS.....	18
3.2.1. Massa Específica	18
3.2.1.1. Massa específica real	18
3.2.1.2. Massa específica aparente.....	19
3.2.2. Solubilidade.....	19
3.2.3. Cromatografia Gasosa	19
3.2.4. Distribuição Granulométrica	20

3.2.5. Análise Química das Vermiculitas	20
3.2.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho	20
3.2.7. Difração de Raios-X	20
3.2.8. Microscopia Eletrônica por Varredura – MEV	21
3.2.9. Análise de EDS – Energy Dispersive System.....	21
3.2.10. Superfície Específica – Método BET.	21
3.2.11. Testes de Adsorção (Quantificação de Óleo).....	22
3.2.11.1. Procedimento experimental	22
A) Sistema 1: óleo	22
B) Sistema 2: óleo-água.....	23
C) Sistema 3: emulsão óleo-água.....	23
<i>C.I) Estabilização da emulsão óleo-água</i>	<i>24</i>
<i>C.II) Desestabilização da emulsão óleo-água</i>	<i>24</i>
CAPÍTULO IV	25
RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO	25
4.1.1. Solubilidade.....	25
4.1.2. Densidade	26
4.1.3. Cromatografia Gasosa - CG.....	26
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SÓLIDOS	28
4.2.1. Massa Específica	28
4.2.2. Composição Química	29
4.2.3. Análise Granulométrica.....	29
4.2.4. Difratomia de Raios-X	32
4.2.4.1. Mineral Vermiculita Saturado com MgCl ₂	32
4.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho	38
4.2.5.1. Vermiculitas expandidas.....	39
4.2.5.2. Vermiculitas Hidrofobizadas	41
4.2.6. Superfície Específica - Método BET	44
4.2.7. Microscopia Eletrônica por Varredura – MEV.....	46
4.2.7.1. Vermiculitas do Piauí.....	46
4.2.7.2. Vermiculitas de Goiás.....	46
4.2.7.3. Carvão Ativado.....	48
4.3. TESTES DE ADSORÇÃO	48
4.3.1. Sistema 1: Óleo.....	49
4.3.1.1. Cinética: Vermiculita Fina Piauí.....	49
4.3.1.2. Cinética: Vermiculita Fina Goiás.....	51

4.3.1.3. Cinética: Vermiculita Micro Goiás	52
4.3.1.4. Comparação entre os Adsorventes: 5 minutos de repouso.....	53
4.3.1.5. Comparação entre os Adsorventes: 30 minutos de repouso.....	55
4.3.1.6. Comparação entre os Adsorventes: 60 minutos de repouso.....	56
4.3.2. Sistema 2: Óleo – Água	57
4.3.2.1. Filtração Simples	57
4.3.2.2. Cinética da reação de adsorção do sistema 2: óleo-água	60
4.3.2.3. Variação da Concentração de Ácido Oléico no Sistema 2: óleo-água	62
A) Testes Realizados com Vermiculita Fina Piauí	62
B) Testes Realizados com Vermiculita Fina Goiás.....	65
4.3.2.4. Variação do pH.....	69
4.3.3. Sistema 3: Emulsão Óleo – Água	71
4.3.3.1. Estabilidade da Emulsão	71
4.3.3.2. Cinética da reação de adsorção do sistema 3: emulsão óleo-água	72
4.3.3.3. Variação da Concentração de ácido oléico no sistema 3: emulsão óleo-água.....	74
A) Testes realizados com a Vermiculita fina Piauí.....	74
B) Teste realizados com vermiculita fina Goiás	79
4.3.3.4. Variação do pH.....	87
4.3.3.5. Desestabilização da Emulsão	90
4.4. ANÁLISES DE CONFIRMAÇÃO DA ADSORÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO NOS ADSORVENTES UTILIZADOS NO TRABALHO.	94
4.4.1. Análise de Infravermelho	94
4.4.1.1. Vermiculitas Hidrofobizadas após Tratamento com Ácido Oléico.....	94
4.4.1.2. Vermiculita Expandida após Tratamento com Ácido Oléico.....	97
4.4.2. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	98
4.4.2.1. Carvão Ativado Tratado com Ácido Oléico.....	98
4.4.2.2. Vermiculita Fina do Piauí após Tratamento com Ácido Oléico	98
4.4.2.3. Vermiculita fina Goiás após tratamento com ácido oléico.....	100
4.4.3. Análise de EDS (Energy Dispersive System).....	101
CAPÍTULO V.....	107
CONCLUSÃO	107
CAPÍTULO VI	110
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
CAPÍTULO VII.....	111
REFERÊNCIAS BIBIOGRÁFICAS	111
ANEXO I.....	116
ANEXO II.....	118

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. ESQUEMA DO TRABALHO.	4
FIGURA 2. 1. CÉLULA UNITÁRIA DO MINERAL VERMICULITA.	6
FIGURA 2. 2. MINERAL VERMICULITA EXPANDIDO.	7
FIGURA 2. 3. ESTRUTURA DO MINERAL VERMICULITA	8
FIGURA 2. 4. MECANISMOS DE ADSORÇÃO. (A) FASE LÍQUIDA COM LÍQUIDO PURO. (B) FASE LÍQUIDA ... COM SOLUTO.	11
FIGURA 2. 5. ESTRUTURA DO ÁCIDO OLÉICO.....	14
FIGURA 4.1. CROMATOGRAMA DE CG OBTIDO PARA O REAGENTE DE ESTUDO - ÁCIDO OLÉICO (UFV).	26
FIGURA 4.2. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS VERMICULITAS DENOMINADAS FINA.	30
FIGURA 4.3. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS VERMICULITAS DENOMINADAS MICRO.	31
FIGURA 4.4. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA AMOSTRA VEFP SATURADA COM $MgCl_2$	33
FIGURA 4.5. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA AMOSTRA VEFG SATURADA COM $MgCl_2$	34
FIGURA 4.6. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA AMOSTRA VEMG SATURADA COM $MgCl_2$	35
FIGURA 4.7. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA AMOSTRA VHFP SATURADA COM $MgCl_2$	36
FIGURA 4.8. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA AMOSTRA VHFG SATURADA COM $MgCl_2$	37
FIGURA 4.9. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA AMOSTRA VHMG SATURADA COM $MgCl_2$	38
FIGURA 4.10. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE VEFP.	39
FIGURA 4.11. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE VEFG.	40
FIGURA 4.12. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE VEMG.	40
FIGURA 4.13. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE SILICONE.	42
FIGURA 4.14. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE VHFP.	43
FIGURA 4.15. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE VHFG.	43
FIGURA 4.16. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE VHMG.	44
FIGURA 4.17. FOTOMICROGRAFIAS DA AMOSTRA DE VERMICULITA FINA DO PIAUÍ COM AUMENTO DE 3000 VEZES (A) EXPANDIDA, (B) HIDROFOBIZADA.	46
FIGURA 4.18. FOTOMICROGRAFIAS DA AMOSTRA DE VERMICULITA FINA DE GOIÁS COM AUMENTO DE 1000 VEZES (A) EXPANDIDA, (B) HIDROFOBIZADA.	47
FIGURA 4.19. FOTOMICROGRAFIAS DA AMOSTRA DE VERMICULITA MICRO DE GOIÁS COM AUMENTO DE 3000 VEZES (A) EXPANDIDA, (B) HIDROFOBIZADA.	47
FIGURA 4.20. FOTOMICROGRAFIA DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO COM AUMENTO DE 1000 VEZES.	48

FIGURA 4.21. COMPORTAMENTO DA VERMICULITA FINA DO PIAUÍ QUANDO EM CONTATO DIRETO COM ÁCIDO OLÉICO.	50
FIGURA 4.22. COMPORTAMENTO DA VERMICULITA FINA DE GOIÁS QUANDO EM CONTATO DIRETO COM ÁCIDO OLÉICO.	52
FIGURA 4.23. COMPORTAMENTO DA VERMICULITA MICRO DE GOIÁS QUANDO EM CONTATO DIRETO COM ÁCIDO OLÉICO.	53
FIGURA 4.24. TESTES DE ADSORÇÃO COM TEMPO DE REPOUSO DE 5MINUTOS.	54
FIGURA 4.25. TESTES DE ADSORÇÃO COM TEMPO DE REPOUSO DE 30MINUTOS.	55
FIGURA 4.26. TESTES DE ADSORÇÃO COM TEMPO DE REPOUSO DE 60MINUTOS.	56
FIGURA 4.27. DISTRIBUIÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO NAS ETAPAS DE QUANTIFICAÇÃO PARA 0,250G DE VHFP EM FILTRAÇÃO SIMPLES.	58
FIGURA 4.28. DISTRIBUIÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO NAS ETAPAS DE QUANTIFICAÇÃO PARA 0,500G DE VHFP EM FILTRAÇÃO SIMPLES.	58
FIGURA 4.29. DISTRIBUIÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO NAS ETAPAS DE QUANTIFICAÇÃO PARA 0,500G DE VHFP EM FILTRAÇÃO A VÁCUO.	60
FIGURA 4.30. TESTE DE CINÉTICA.	61
FIGURA 4.31. VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM 0,500G DE VERMICULITA FINA DO PIAUÍ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO EM ÁGUA NO EQUILÍBRIO.	63
FIGURA 4.32. INVERSO DA CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIO DE ÁCIDO OLÉICO 1/C (L/G) <i>VERSUS</i> INVERSO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA 1/Q (G/G) PARA VHFP.	64
FIGURA 4.33. VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM 0,500G DE VERMICULITA FINA DE GOIÁS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO EM ÁGUA NO EQUILÍBRIO.	65
FIGURA 4.34. INVERSO DA CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIO DE ÁCIDO OLÉICO 1/C (L/G) <i>VERSUS</i> INVERSO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA 1/Q (G/G) PARA VHFG.	66
FIGURA 4.35. PORCENTAGEM DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM 0,500G DE VHFG E VHFP.	67
FIGURA 4.36. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM 0,500G DE DIFERENTES ADSORVENTES.	69
FIGURA 4.37. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM 0,500G DE DIFERENTES ADSORVENTES E EM DIFERENTES VALORES DE PH.	70
FIGURA 4.38. VARIAÇÃO DA TURBIDEZ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REPOUSO PARA DIFERENTES TEMPOS DE AGITAÇÃO.	72
FIGURA 4.39. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO COMA EMULSÃO.	73
FIGURA 4.40. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO PARA VERMICULITA FINA DO PIAUÍ.	75
FIGURA 4.41. INVERSO DA CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIO DE ÁCIDO OLÉICO 1/C (L/G) <i>VERSUS</i> INVERSO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA 1/Q (G/G) PARA 0,500G VHFP.	76
FIGURA 4.42. INVERSO DA CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIO DE ÁCIDO OLÉICO 1/C (L/G) <i>VERSUS</i> INVERSO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA 1/Q (G/G) PARA 1,000G VHFP.	77

FIGURA 4.43. INVERSO DA CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIO DE ÁCIDO OLÉICO 1/C (L/G) <i>VERSUS</i> INVERSO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA 1/Q (G/G) PARA 2,000G VHFP.....	78
FIGURA 4.44. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM VERMICULITA FINA DE GOIÁS.	80
FIGURA 4.45. INVERSO DA CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIO DE ÁCIDO OLÉICO 1/C (L/G) <i>VERSUS</i> INVERSO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA 1/Q (G/G) PARA 0,500G VHFG.	81
FIGURA 4.46. INVERSO DA CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIO DE ÁCIDO OLÉICO 1/C (L/G) <i>VERSUS</i> INVERSO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA 1/Q (G/G) PARA 1,000G VHFG.	82
FIGURA 4.47. INVERSO DA CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIO DE ÁCIDO OLÉICO 1/C (L/G) <i>VERSUS</i> INVERSO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA 1/Q (G/G) PARA 2,000G VHFG.	83
FIGURA 4.48. PORCENTAGEM DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO PARA 0,500G DE VHFP E VHFG.....	85
FIGURA 4.49. COMPARAÇÃO DAS QUANTIDADES DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM DIFERENTES ADSORVENTES.....	86
FIGURA 4.50. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM DIFERENTES VALORES DE PH E PARA DIFERENTES ADSORVENTES.....	88
FIGURA 4.51. ESQUEMA DA POSSÍVEL INTERAÇÃO ENTRE VERMICULITA E ÁCIDO OLÉICO EM PH INFERIOR A 7,00.....	88
FIGURA 4.52. DESESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO ÁGUA UTILIZANDO DIFERENTES DESESTABILIZADORES.....	91
FIGURA 4.53. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM VHFP (A) E VHFG (B) UTILIZANDO $CaCl_2$ COMO DESESTABILIZADOR.	92
FIGURA 4.54. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM VHFG UTILIZANDO $C_{16}H_{36}NBr$ COMO DESESTABILIZADOR.....	93
FIGURA 4.55. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE ÁCIDO OLÉICO... 95	95
FIGURA 4.56. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE VHFP ADSORVIDA COM ÁCIDO OLÉICO.	96
FIGURA 4.57. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE VHFG ADSORVIDA COM ÁCIDO OLÉICO.	96
FIGURA 4.58. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, OBTIDO PARA A AMOSTRA DE VEFP ADSORVIDA COM ÁCIDO OLÉICO.	97
FIGURA 4.59. FOTOMICROGRAFIA DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO COM AUMENTO DE 1000 VEZES (A) NATURAL, (B) APÓS ADSORÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO.	98
FIGURA 4.60. FOTOMICROGRAFIA DA AMOSTRA DE VEFP COM AUMENTO DE 3000 VEZES (A) NATURAL, (B) APÓS ADSORÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO.	99
FIGURA 4.61. FOTOMICROGRAFIA DA AMOSTRA DE VHFP COM AUMENTO DE 1000 VEZES (A) NATURAL, (B) APÓS ADSORÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO.	99
FIGURA 4.62. FOTOMICROGRAFIA DA AMOSTRA DE VEEG COM AUMENTO DE 1000 VEZES (A) NATURAL, (B) APÓS ADSORÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO.	100

FIGURA 4.63. FOTOMICROGRAFIA DA AMOSTRA DE VHFG COM AUMENTO DE 1000 VEZES (A) NATURAL, (B) APÓS ADSORÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO.....	100
FIGURA 4.64. ESPECTROS DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUALITATIVA DOS COMPONENTES DA VEFP.	102
FIGURA 4.65. ESPECTROS DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUALITATIVA DOS COMPONENTES DA VEFP APÓS TESTE DE ADSORÇÃO.....	102
FIGURA 4.66. ESPECTROS DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUALITATIVA DOS COMPONENTES DA VEFG.....	103
FIGURA 4.67. ESPECTROS DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUALITATIVA DOS COMPONENTES DA VEFG APÓS TESTE DE ADSORÇÃO.....	103
FIGURA 4.68. ESPECTROS DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUALITATIVA DOS COMPONENTES DA VHFP.....	104
FIGURA 4.69. ESPECTROS DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUALITATIVA DOS COMPONENTES DA VHFP APÓS TESTE DE ADSORÇÃO.....	104
FIGURA 4.70. ESPECTROS DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUALITATIVA DOS COMPONENTES DA VHFG.	105
FIGURA 4.71. ESPECTROS DE EDS DA COMPOSIÇÃO QUALITATIVA DOS COMPONENTES DA VHFG APÓS TESTE DE ADSORÇÃO.....	105

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. COMPARAÇÃO ENTRE ADSORÇÕES FÍSICA E QUÍMICA. (RABOCKAI, 1979 E RUTHVEN, 1984).	12
TABELA 2.2. SUBDIVISÃO DOS COLETORES ANIÔNICOS (WILLS, 1992)	15
TABELA 2.3. TEOR PERCENTUAL MÉDIO DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NOS DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS (ANVISA, 1999)	16
TABELA 4.1. SOLUBILIDADE DO REAGENTE ÁCIDO OLÉICO.....	25
TABELA 4.2. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DO REAGENTE DE ESTUDO	27
TABELA 4.3. MASSA ESPECÍFICA DOS MATERIAIS SÓLIDOS	28
TABELA 4.4. COMPOSIÇÃO E TEOR DO MINERAL VERMICULITA NOS TAMANHOS FINO E MICRO	29
TABELA 4.5. PORCENTAGEM PASSANTE PARA VERMICULITA FINA.	30
TABELA 4.6. PORCENTAGEM PASSANTE PARA VERMICULITA MICRO	31
TABELA 4.7. EFEITOS DE ALGUNS TRATAMENTOS NOS ESPAÇOS ENTRE AS CAMADAS DOS MINERAIS (BROWN E BRINDLEY, 1980)	32
TABELA 4.8. DADOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE VERMICULITA EXPANDIDA (MACHADO, 2000).....	39
TABELA 4.9. DADOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA A AMOSTRA DE SILICONE (BASSLER, SILVERSTEIN E MORRILL, 1994).....	41
TABELA 4.10. DADOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE VERMICULITA HIDROFOBIZADA (MACHADO, 2000)	41
TABELA 4.11. RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO BET.....	45
TABELA 4.12. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A VERMICULITA FINA DO PIAUÍ	49
TABELA 4.13. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A VERMICULITA FINA DE GOIÁS	51
TABELA 4.14. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A VERMICULITA MICRO DE GOIÁS	52
TABELA 4.15. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA APÓS 5 MINUTOS DE REPOUSO	54
TABELA 4.16. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA APÓS 30 MINUTOS DE REPOUSO	55
TABELA 4.17. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDA APÓS 60 MINUTOS DE REPOUSO	56
TABELA 4.18. PORCENTAGEM DE ÁCIDO OLÉICO EM DIFERENTES ETAPAS DE QUANTIFICAÇÃO	58
TABELA 4.19. PORCENTAGEM DE ÁCIDO OLÉICO EM DIFERENTES ETAPAS DE QUANTIFICAÇÃO APÓS OTIMIZAÇÃO DO TESTE DE ADSORÇÃO.....	59
TABELA 4.20. VALORES DE QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO	61
TABELA 4.21. VALORES DE Q E C PARA 0,500G DE VERMICULITA FINA DO PIAUÍ	62

TABELA 4.22. VALORES CALCULADOS DE 1/C E 1/Q PARA VHFP	64
TABELA 4.23. VALORES DE Q E C PARA 0,500G DE VERMICULITA FINA DE GOIÁS	65
TABELA 4.24. VALORES CALCULADOS DE 1/C E 1/Q PARA 0,500G DE VHFG	66
TABELA 4.25. PORCENTAGEM DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO PARA AS MESMAS QUANTIDADES DE ADSORVENTES DIFERENTES	67
TABELA 4.26. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO POR DIFERENTES ADSORVENTES.....	68
TABELA 4.27. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO POR DIFERENTES ADSORVENTES EM DIFERENTES VALORES DE pH.....	70
TABELA 4.28. VALORES DE TURBIDEZ PARA DIFERENTES TEMPOS DE AGITAÇÃO	71
TABELA 4.29. VALORES DO TESTE PARA OBTENÇÃO DO TEMPO DE FORMAÇÃO DE EMULSÃO	73
TABELA 4.30. VALORES DE Q E C PARA VERMICULITA FINA DO PIAUÍ	74
TABELA 4.31. VALORES CALCULADOS DE 1/C E 1/Q PARA 0,500G DE VHFP	75
TABELA 4.32. VALORES CALCULADOS DE 1/C E 1/Q PARA 1,000G DE VHFP	76
TABELA 4.33. VALORES CALCULADOS DE 1/C E 1/Q PARA 2,000G DE VHFP.....	78
TABELA 4.34. RELAÇÃO ENTRE QUANTIDADE DE VHFP E CAPACIDADE MÁXIMA DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO.....	79
TABELA 4.35. VALORES DE Q E C PARA VERMICULITA FINA DE GOIÁS	79
TABELA 4.36. VALORES CALCULADOS DE 1/C E 1/Q PARA 0,500G VHFG	81
TABELA 4.37. VALORES CALCULADOS DE 1/C E 1/Q PARA 1,000G VHFG	82
TABELA 4.38. VALORES CALCULADOS DE 1/C E 1/Q PARA 2,000G VHFG	83
TABELA 4.39. RELAÇÃO ENTRE QUANTIDADE DE VHFG E CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO	84
TABELA 4.40. PORCENTAGEM DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO PARA VERMICULITAS DE ORIGEM DIFERENTE	84
TABELA 4.41. COMPARAÇÃO DE QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO PARA DIFERENTES ADSORVENTES.....	86
TABELA 4.42. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO POR DIFERENTES ADSORVENTES EM DIFERENTES VALORES DE pH.....	87
TABELA 4.43. VALORES DE TURBIDEZ PARA DIFERENTES DESESTABILIZADORES	91
TABELA 4.44. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO UTILIZANDO $CaCl_2$ COMO DESESTABILIZADOR	92
TABELA 4.45. QUANTIDADE DE ÁCIDO OLÉICO ADSORVIDO UTILIZANDO $C_{16}H_{36}NBR$ COMO DESESTABILIZADOR.....	93
TABELA 4.46. DADOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA A AMOSTRA DE ÁCIDO OLÉICO (BASSLER, SILVERSTEIN E MORRILL, 1994).....	94
TABELA 4.47. DADOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE VERMICULITA APÓS TRATAMENTO COM ÁCIDO OLÉICO.....	95
TABELA 4.48. ANÁLISE QUANTITATIVA POR EDS DAS AMOSTRAS DE ESTUDO	106

RESUMO

Neste trabalho são apresentados estudos para avaliar a capacidade de adsorção por compostos apolares, do mineral vermiculita expandido e do mineral vermiculita hidrofobizado provenientes dos estados de Piauí e Goiás com granulometrias diferentes. Foram realizados testes de adsorção em sistemas de contato direto com óleo, contato com solução óleo-água semelhante a um derramamento de óleo na superfície de águas e contato com emulsão de óleo em água.

Realizou-se inicialmente a caracterização do mineral vermiculita expandido, do mineral vermiculita hidrofobizado e do reagente de estudo, o ácido oléico. Para as vermiculitas, foram realizados testes de caracterização por análise granulométrica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, determinação da massa específica e superfície específica do mineral, volume e área dos microporos, tamanho máximo, diâmetro médio e volume total dos poros. Para o ácido oléico foram realizados testes de caracterização por densidade, solubilidade e cromatografia gasosa.

De posse das análises de caracterização foram executados ensaios de adsorção para cada sistema tais como: óleo puro, óleo sobre a água e emulsão de óleo em água. Foram verificados efeitos das concentrações, do pH e da cinética de adsorção para determinar condições ótimas de capacidade de adsorção dos materiais. Para o sistema de emulsão de óleo em água realizaram-se também os testes de estabilização e desestabilização da emulsão.

Paralelamente ao estudo da capacidade de adsorção do mineral vermiculita (expandido e hidrofobizado) nas condições mencionadas foi realizada a comparação destes minerais com materiais de ação adsorvente conhecidos no mercado como a turfa canadense e o carvão ativado.

Os resultados indicam uma diferença na capacidade de adsorção entre as vermiculitas pesquisadas de acordo com os sistemas estudados. Mostrou também que a capacidade de adsorção da vermiculita hidrofóbica fina do Piauí é próxima a da turfa enquanto que a capacidade de adsorção do carvão ativado é inferior a dos outros materiais testados.

ABSTRACT

In this work are presented studies to evaluate the adsorption capacity of the expanded vermiculite mineral and of the vermiculite hydrophobized mineral originating from the states of Piauí and Goiás with different size. Tests of adsorption were accomplished in direct contact systems with oil, contact with solution oil-water that simulates oil spilling in the surface of waters and contact with oil emulsion in water.

It was carried out initially the characterization of the expanded vermiculite mineral, of the vermiculite hydrophobized mineral and of the study reagent, oleic acid. For the vermiculite, characterization tests were accomplished by size distribution analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, determination of the specific mass, specific surface, volume and area micropores; maximum size, medium diameter and total volume of the pores. For the oleic acid characterization tests were accomplished by density, solubility and gas chromatography.

After the characterization analyses results were executed adsorption rehearsals for each system such as: pure oil, oil on the water and oil emulsion in water. It were verified the concentrations effects, of the pH and adsorption kinetics to determine adsorption capacity great conditions of the materials. For the oil in water emulsion system also were accomplished the emulsion stabilization and destabilization tests.

Parallely to the study of the vermiculite mineral (expanded and hydrophobized) adsorption capacity in the mentioned conditions was accomplished these minerals comparison with adsorbent action materials known at the market as the Canadian peat and the activated coal.

The results indicate a difference in the adsorption capacity among the vermiculites researched in agreement with the studied systems. It also showed that the hydrophobic vermiculite dies of Piauí adsorption capacity is close to the peat adsorption capacity while the activated coal adsorption capacity is inferior to the other tested materials one.

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1. INTRODUÇÃO

A poluição das águas é um problema que requer atenção especial e solução rápida, para os dias atuais. Segundo a Organização dos Estados Americanos (OEA), as atividades de maior contribuição para esta situação são as atividades mineiras e metalúrgicas, pois utilizam um grande volume de água e são responsáveis pela liberação de grandes volumes de resíduos aquosos contendo diversos elementos tóxicos (RUBIO E TESSELE, 2002). No caso das atividades de mineração a poluição das águas não se deve somente ao fato da presença de reagentes próprios de flotação, mas também, pela presença de óleos e lubrificantes de outras partes do processamento do minério.

Existem no país diversos órgãos tais como COPAM e CONAMA que se preocupam com esta questão de poluição de águas e disponibilizam diretrizes e normas nas quais são estabelecidos limites para despejos industriais.

Técnicas de tratamento como precipitação química, troca iônica, e degradação biológica, são métodos usados com o objetivo de ajustar as propriedades da água de acordo com a política ambiental e promover seu descarte na natureza de acordo com essas políticas. Também são utilizados tratamentos convencionais mecânicos para limpeza de águas poluídas que não são muito eficientes, porém, materiais de ação adsorvente, produtos mais econômicos e de maior eficácia vem sendo empregados com intuito de substituir estas técnicas tradicionais.

Estes materiais adsorventes são sólidos porosos, essencialmente naturais, que possuem afinidade específica para determinado composto e são desenvolvidos para uso industrial, na recuperação de solventes, em fracionamento de misturas de gases, bem como em outras aplicações. Dentre estes materiais comerciais se encontram uma variedade de argilas, madeiras, carvão ativado, géis, alumina e silicatos.

Neste trabalho foi utilizado como material adsorvente diferentes tipos de vermiculita, um argilomineral que após tratamentos térmicos e químicos adquire características que o torna um bom adsorvente de compostos orgânicos.

Este material foi utilizado com o intuito de adsorver quantidades de óleos presentes no:

- contato direto do mineral vermiculita com o óleo;
- contato do mineral vermiculita em um sistema no qual o óleo se estabelece na superfície da água, sem a formação de uma emulsão;
- contato do mineral vermiculita em uma emulsão de óleo em água.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. GERAIS

O objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de adsorção do mineral vermiculita hidrofobizado em compostos apolares.

1.2.2. ESPECÍFICOS

- Aperfeiçoamento de metodologia de quantificação de óleo em água;
- Utilização do mineral vermiculita expandido e também do mineral vermiculita hidrofobizado com diferentes granulometrias, viabilizando sua capacidade de adsorção de compostos orgânicos presentes na flotação;
- Avaliar o grau de adsorção de vermiculitas hidrofobizadas, oriundas do estado do Piauí e de Goiás com a mesma granulometria;
- Comparar a capacidade de adsorção de vermiculitas hidrofobizadas de mesma origem e granulometria diferente;
- Verificar a influência da variação do pH na capacidade de adsorção da vermiculita hidrofobizada;
- Comparar a eficácia deste material com materiais de ação adsorvente tais como carvão ativado e turfa;
- Viabilizar a utilização da vermiculita hidrofóbica como uma alternativa para tratamento de despejos contaminados com óleos e compostos orgânicos.

1.3. PROPOSTA DE TRABALHO

A proposta de trabalho é exemplificada no esquema da figura 1.1.

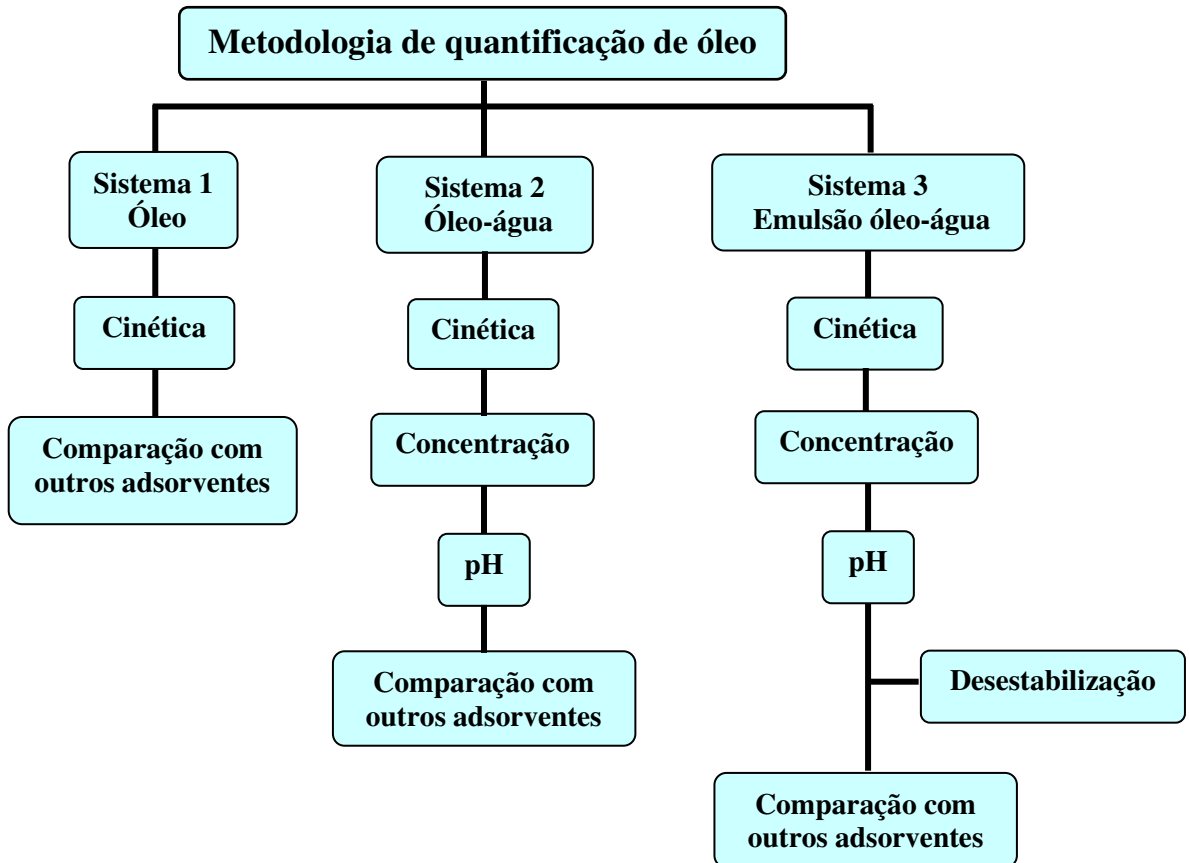


Figura 1.1. Esquema do trabalho.

O trabalho se iniciou na obtenção de uma metodologia de quantificação de óleo fácil, confiável e que apresentasse uma quantidade de perda razoável. Posteriormente foram definidos os seguintes sistemas:

Sistema 1: Óleo: neste sistema ocorre a adsorção de ácido oléico puro por vermiculita.

Sistema 2: Óleo-água: neste sistema tem-se o ácido oléico na superfície da água.

Sistema 3: Emulsão óleo-água: neste sistema tem-se a formação de uma emulsão de ácido oléico e água. Situação semelhante à encontrada em tanques de despejos industrial onde os resíduos se encontram emulsionados.

No **Sistema 1**, no qual se tem o contato direto do ácido oléico com o mineral, avaliou-se a capacidade de adsorção da vermiculita hidrofobizada e da vermiculita expandida de duas origens e nas granulometrias fina e micro. Realizou-se também teste de cinética variando o tempo de contato destes minerais com o ácido oléico, e variando o tempo de retirada do excesso do ácido oléico impregnado na vermiculita. Posteriormente aplicaram-se as mesmas condições para os adsorventes, turfa e carvão ativado.

Para o **Sistema 2** realizou-se o teste de cinética no qual utilizou-se como material de referência a vermiculita originada do Piauí, por ser o material de maior quantidade disponível e ter passado pelo mesmo processo de hidrofobização que a vermiculita de Goiás. Posteriormente, utilizando vermiculitas de origens diferentes, realizou-se o teste de concentração variando a quantidade de ácido oléico para uma mesma massa de vermiculita e logo após foi realizado o teste variando o pH do sistema.

O **Sistema 3** seguiu em parte os mesmos caminhos de análises do **Sistema 2**. Realizou-se o teste de cinética no qual utilizou-se como material de referência a vermiculita originada do Piauí. Posteriormente, utilizando vermiculitas de origens diferentes e mesma granulometria realizou-se o teste de concentração, no qual foi possível obter a quantidade máxima de ácido oléico adsorvido pela vermiculita. Logo após este teste realizou-se o teste com variação de pH, no qual foi possível observar a faixa de pH onde a vermiculita possui maior capacidade de adsorção. Também foram feitos testes para confirmar a estabilidade da emulsão e testes para desestabilização da emulsão nos quais utilizou-se os reagentes CaCl_2 (cloreto de cálcio) e $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBr}$ (Brometo de tetrametilamônio) como desestabilizadores.

Para os **Sistemas 2 e 3** foram realizados os mesmos testes de concentração e pH para os materiais turfa e carvão ativado, visando a comparação da eficácia do mineral vermiculita em relação a esses materiais adsorvente já conhecidos no mercado. Os resultados experimentais obtidos foram tratados através de ferramentas estatísticas e segundo isotermas de adsorção, o que possibilitou comparar a capacidade de adsorção entre a vermiculita expandida e a vermiculita hidrofobizada.

CAPÍTULO II

ASPECTOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

O uso de minerais industriais no tratamento de efluentes está em crescimento e no mercado é possível encontrar um grande número destes materiais como adsorventes de metais pesados e compostos orgânicos. Como exemplos destes minerais, citam-se as vermiculitas naturais e modificadas.

2.1. MINERAL VERMICULITA

O termo vermiculita pode ser utilizado para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos, sendo sua composição variável (GRIM, 1968). Uma representação geral da célula unitária do mineral pode ser expressa pela fórmula $(Mg,Fe)_3[(Si,Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot 4H_2O$. A célula unitária da vermiculita é demonstrada pela figura 2.1. Os principais depósitos de vermiculita no Brasil situam-se nos estados de Goiás, Bahia, Piauí, Paraíba. Dados estatísticos sobre a produção mundial indicaram que a produção brasileira em 2003 participou com 5,4% do total produzido, e a porcentagem em relação às reservas atinge 5,7% no mesmo ano (DNPM, 2004).

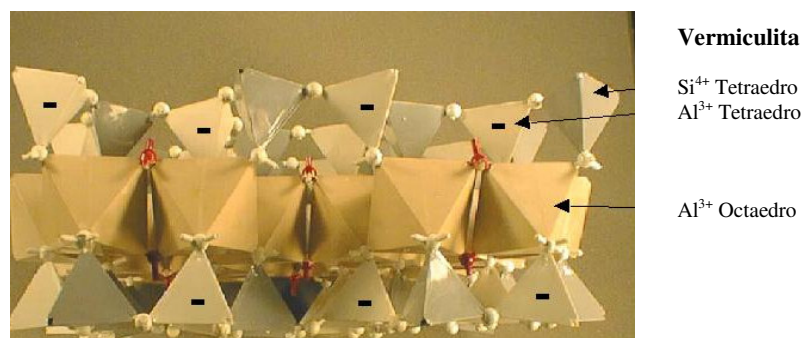


Figura 2. 1. Célula unitária do mineral vermiculita.

2.1.1. Características do Mineral Vermiculita

O nome vermiculita vem do latim *vermicularis*, forma de verme. Isto se justifica pelo fato de que, quando aquecido em altas temperaturas, este argilomineral adquire a forma semelhante a um verme (GRIM, 1968). A figura 2.2. ilustra o mineral vermiculita após a expansão. O nome vermiculita foi utilizado inicialmente em 1824 no estado de Massachusetts, Estados Unidos. Sua principal propriedade é a de se esfoliar, ou expandir, sob forma de camadas quando submetido a altas temperaturas, produzindo um material de baixa densidade e esta característica o difere de outras micas (GRIM, 1968).



Figura 2. 2. Mineral vermiculita expandido.

Este mineral apresenta clivagem basal paralela e ocorre em placas constituídas por finíssimas lamínulas superpostas com espessuras em torno de $9,3\text{\AA}$. No estado natural os espaços interlamelares ocupados pela água são da ordem de $14,2\text{\AA}$. Esta água não está submetida a ligações fortes, podendo ser quase ou totalmente retirada por aquecimento moderado (SANTOS E NAVAJAS, 1981; VIEIRA, 2003).

A vermiculita possui uma célula unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas. As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros de silício (SiO_2), onde ocasionalmente o silício pode ser substituído isomorficamente por alumínio (Si^{+4} substituído por Al^{+3}). As folhas octaédricas são constituídas por átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio, compondo $\text{Al}(\text{OH})_3$, onde o alumínio pode ser substituído por magnésio, ferro ou por outros elementos (Al^{+3}

substituído por Mg^{+2}). As camadas tetraedro-octaédro-tetraedro são separadas por moléculas de águas. A rede de hidratação consiste em duas folhas de moléculas de água que se arranjam numa coordenação octaédrica com cátions principalmente de magnésio. Este se instala no meio, entre as folhas de água e entre as camadas do silicato (ROSENBURG, 1960; VIEIRA, 2003). A figura 2.3 ilustra a estrutura do mineral vermiculita com suas camadas de tetraedros e octaedros separadas por moléculas de água.

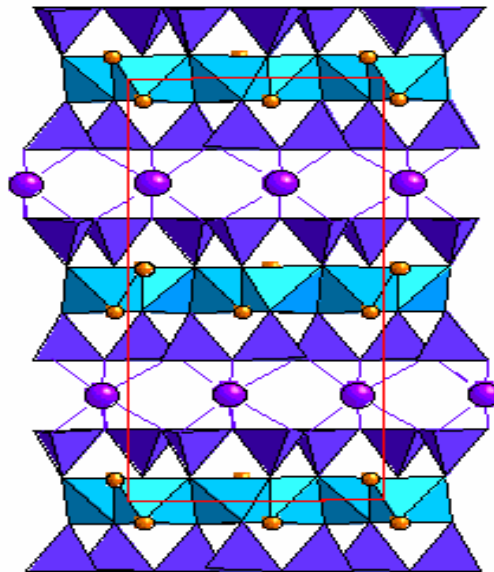


Figura 2. 3. Estrutura do mineral vermiculita

2.2. VERMICULITA EXPANDIDA

A vermiculita, quando aquecida lentamente, desidrata-se ocasionando a contração da sua estrutura. Mas, quando a perda dessas moléculas de água acontece de forma rápida, como num aquecimento brusco a altas temperaturas (entre 800 - 1100°C), a vermiculita apresenta a propriedade de esfoliar. Neste processo, a água de hidratação contida entre suas intercamadas se transforma em vapor, saindo de forma bruta e irreversível, afastando as lamelas do mineral na direção perpendicular ao plano das placas, provocando um aumento de até 30 vezes seu volume (GRIM, 1968; LUZ, et al, 2001).

A retirada da água até 150°C é reversível e não causa esfoliação, podendo ser reabsorvida a partir da umidade do meio ambiente sem prejudicar suas propriedades piroexpansíveis. A água intercamada, que é removida até 260°C, é a responsável pela esfoliação da vermiculita. A água proveniente dos grupos hidroxilas é removida a partir de 800°C de forma irreversível, o que contribui para alterações físicas e mecânicas da vermiculita esfoliada (SANTOS, 1975).

Depois de expandida, a vermiculita adquire características físicas excepcionais de flutuação, isolamento acústico e térmico (MINERALOGY DATABASE, 2003). A literatura diz que a capacidade de troca catiônica elevada ocorre somente para vermiculita natural e não para expandida.

Se a vermiculita passa por um aquecimento gradual até cerca de 300°C e depois é submetida repentinamente, a uma alta temperatura, ela não exibe mais a propriedade de expandir-se macroscopicamente, isto ocorre porque as moléculas de água, que deveriam se transformar em vapor e pressionar as lâminas do mineral foram retiradas do espaço intercamada pelo aquecimento gradual (BARSHAD, 1948).

2.2.1. Aplicações da Vermiculita Expandida

O produto expandido possui elevada área superficial, baixa densidade e baixa condutividade térmica, elétrica e acústica. Essas características permitem que a vermiculita tenha várias aplicações:

- na construção civil: como agregados leves para concreto e argamassa, isolante térmico e acústico, etc;
- na agricultura: como codificador de solos, como veículo para macro e micro nutrientes;
- na indústria: como isolante térmico para alta e baixa temperatura, no resfriamento lento de moldes de fundição, como cobertura de tanques de galvanoplastia, na fabricação de lonas de freio, etc (LUZ et al, 2001).

2.3. VERMICULITA HIDROFÓBICA

Um dos primeiros relatos do processo que visa hidrofobizar a superfície da vermiculita esfoliada com a utilização de reagentes químicos orgânicos foi descrito por Mesyats et al. (1988).

Martins (1992) estudou a eficiência do mineral vermiculita como adsorvente e de acordo com ele e outros estudiosos a vermiculita pode sofrer um processo de hidrofobização e ser aplicada como adsorvente de compostos orgânicos. Inicialmente o mineral vermiculita é expandido e submetido à ação de agentes hidrofobizantes tais como parafinas (MESYATS et al., 1988), derivados do silício (MARTINS, 1992), óleo de linhaça (PINTO, 1994), e cera de carnaúba (PINTO, MELO E MELO, 2004). Porém o uso de compostos tais como etil silicato e organohalogeniossilanos e siloxanos permitem que os produtos hidrofobizados possuam uma camada hidrofóbica com grande durabilidade em ambientes moderadamente ácidos ou básicos, sendo destruída apenas em meio bastante agressivo, muito ácido ou muito básico (MARTINS, 1992, 1991). Neste presente trabalho as vermiculitas utilizadas sofreram o processo de hidrofobização utilizado por Martins (1992) e são provenientes de Goiás e Piauí.

Estes processos de hidrofobização podem utilizar diversos reagentes, transferindo ao material adsorvente a capacidade de adsorver compostos apolares e algumas vezes até polares (PAVANIN et al., 1993). A adsorção pode ocorrer mediante mecanismos físicos ou químicos.

2.4. MECANISMO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção pode ocorrer em diversas interfaces, tais como líquido-gás, líquido-líquido, sólido-gás e sólido-líquido. Neste trabalho utilizou-se a interface sólido-líquido para a realização dos testes de adsorção. O mecanismo de adsorção difere dependendo do tipo da fase líquida. O contato entre as fases ocorre devido a interações entre elas e neste trabalho não se realizou um estudo sobre as interações que ocorrem entre a fase líquida e a fase sólida. Quando a fase líquida é composta por um líquido puro, devido a interações entre a fase líquida e a superfície do sólido, ocorre, no

equilíbrio, uma maior concentração das moléculas do líquido na superfície do sólido. Porém quando na fase líquida existe uma mistura de substâncias, ocorre uma competição entre as moléculas do soluto (substância de menor proporção na mistura) e do solvente (o componente de maior proporção na mistura) pela superfície do sólido. Deste modo, ocorre uma maior concentração das moléculas do soluto na superfície do sólido e uma maior concentração das moléculas do solvente no seio da solução. (RABOCKAI, 1979; MYERS, 1999). A figura 2.4 ilustra os mecanismos de adsorção citados acima.

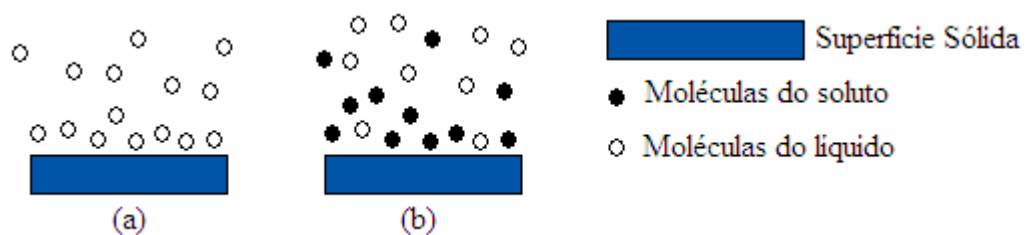


Figura 2. 4. Mecanismos de adsorção. (a) fase líquida com líquido puro. (b) fase líquida com soluto.

O modo e as condições com que essas fases se interagem podem ser classificados como adsorção física e adsorção química. A tabela 2.1 nos mostra a distinção entre a adsorção física e a adsorção química.

A quantidade de soluto adsorvido na superfície do sólido varia com sua concentração na solução. Para representar estes resultados utilizam-se isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção que mais se aplicam para a interface sólido-líquido são as de Langmuir e Freundlich (RABOCKAI, 1979). O comportamento ou forma dessas isotermas pode indicar características do adsorvente (material que adsorve), do adsorvato (substância que é adsorvida) e do processo de adsorção.

Tabela 2.1. Comparação entre adsorções física e química. (RABOCKAI, 1979 E RUTHVEN, 1984).

Adsorção Física	Adsorção Química
- Forças de van der Waals.	- Forças comparáveis a ligações químicas.
- Calor de adsorção inferior a 10kcal/mol	- Calor de adsorção superior a 20kcal/mol.
- Quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente.	- A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente.
- Especificidade baixa.	- Especificidade elevada.
- Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.	- A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas.
- Energia de ativação baixa.	- Energia de ativação pode ser elevada.
- Adsorção possível em multicamadas.	- Adsorção em monocamadas.
- Dessorção fácil.	- A dessorção pode ser difícil, ou pode ser acompanhada de transformações químicas.
- Adsorção rápida.	- Adsorção lenta.
- Não possui transferência de elétrons embora a polarização do adsorvato possa acontecer.	- Possui transferência de elétrons para a ligação entre o adsorvato e a superfície.
- Não dissociação entre as espécies adsorvidas.	- Pode envolver dissociação.

2.5. AÇÃO ADSORVENTE DA VERMICULITA

O mineral vermiculita vem sendo estudado como adsorvente por muitos pesquisadores em suas diversas formas, e para diversos objetivos, explorando sua facilidade em ser ativado (PINTO E GUBULIN, 2001) e modificado (MARTINS, 1992). Suas propriedades de superfície, somadas aos altos valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial negativa (oriundas das substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} e de Si^{4+} por Al^{3+} e também devido a ligações partidas dos íons superficiais do cristal) (DE LA CALLE E SUQUET, 1988) tornam este material adequado para o uso como adsorvente ou como carregador.

Como adsorventes de cátions metálicos tais como cobre (II), chumbo (II) e zinco (II), a vermiculita natural mostrou-se bastante eficiente. Neste caso foi necessário a ativação da vermiculita por NaCl e NaOH porque esses reagentes aumentam a cinética de adsorção da vermiculita crua, podendo, o mineral, ser utilizado em projetos de colunas de adsorventes para esses íons (PINTO E GUBULIN, 2001).

O mineral vermiculita somente expandido pode ser empregado como adsorvente de aminas para promover a recuperação de efluentes contaminados (ANDRADE et al, 2002).

Outra utilização deste mineral é na adsorção de compostos orgânicos após um processo de hidrofobização. Neste tratamento, que ocorre após sua expansão, a vermiculita adquire características hidrofóbicas que a possibilitam ter maior afinidade com substâncias apolares.

Testes feitos com a vermiculita hidrofobizada na adsorção de ácido oléico e óleo diesel mostraram a maior eficácia deste mineral na adsorção de ácido oléico e existindo uma variação da capacidade de adsorção quando se comparou vermiculitas hidrofóbicas de granulometrias diferentes (MARTINS, 1993; MARTINS, FERNANDES, 1992). Nestes trabalhos, não se observa uma preocupação em fazer uma sequência analítica de testes de cinética, avaliação da concentração de óleo e variação do pH em relação à quantidade de óleo adsorvida.

Além de óleos a vermiculita hidrofóbica possui uma boa adsorção para compostos aromáticos, tais como benzeno, nitrobenzeno, clorobenzeno, tolueno, naftaleno. Sendo essas adsorções justificadas pela interação intermolecular através de forças de London (dipolo-dipolo induzido) entre as cadeias contendo grupamentos siloxanos da vermiculita hidrofobizada e as substâncias orgânicas apolares no caso do benzeno e naftaleno e tolueno considerado uma molécula pouco polar. Porém, as adsorções de compostos polares como clorobenzeno e nitrobenzeno são justificadas pela contribuição de fatores estéricos e interações intermoleculares (PAVANIN et al., 1993).

A vermiculita hidrofobizada também foi utilizada na sorção de compostos moderadamente polares para atuar na descontaminação de águas contaminadas por metais pesados. (ROCHA, 2004)

Outra utilização seria como adsorvente de compostos utilizados na indústria de mineração, mais precisamente na flotação de minérios. Como é o caso da adsorção de ácido oléico e amina industrial contendo alquil-éteraminas parcialmente hidrolisadas com ácido acético (MARTINS et al. 1996).

2.6. REAGENTE DE ESTUDO – ÁCIDO OLÉICO

Dentre muitas atividades de mineração que utilizam compostos orgânicos apolares nos especificaremos na mineração de minerais de cálcio, bário, estrôncio, magnésio e fosfáticos, na qual se utilizam óleos naturais, como por exemplo, o tall oil (um subproduto da fabricação de papel), óleo de arroz, e outros óleos, em que o principal componente seria o ácido graxo ácido oléico (WILLS, 1992).

O ácido oléico pode ser encontrado também em óleo de oliva e óleo de canola, usado para fazer sabões, cosméticos, pomadas, cremes e óleos lubrificantes (WEBSTER'S ONLINE DICTIONARY, 2003). O ácido oléico é um ácido graxo composto por 18 carbonos e uma insaturação, sua estrutura é ilustrada na figura 2.5.

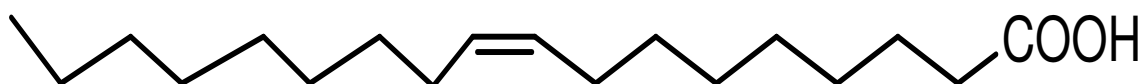


Figura 2. 5. Estrutura do ácido oléico

2.6.1. Aplicação de Reagentes na Indústria de Mineração

Os reagentes utilizados na indústria de mineração, mais especificamente no processo de flotação, são classificados segundo suas funções da seguinte forma:

- Coletores, cuja função principal é alterar a superfície do mineral, que passa de caráter hidrofílico para hidrofóbico;
- Espumantes, que permitem a formação de uma espuma estável e do tamanho das bolhas responsáveis pela separação dos minerais de interesse da ganga;
- Modificadores ou Reguladores, que servem para adequar a ação efetiva do coletor e aumentar sua seletividade (PERES, 2003).

2.6.1.1. Coletores

Os coletores podem ser compostos ionizáveis, ou seja, que se dissociam na água, ou não ionizáveis, que não se dissociam em água. Eles atuam na interface sólido/líquido, alterando a superfície do material. Este processo ocorre pela adsorção de seus íons na superfície do mineral reduzindo a camada hidratada e tornando possível a formação do contato entre a bolha de ar e o mineral (PERES, 2003).

Os coletores ionizáveis possuem um grande papel na flotação. Estes reagentes possuem uma parte de sua estrutura formada por uma cadeia carbônica que pode ser aberta ou fechada, saturada ou insaturada e é responsável pela hidrofobicidade do reagente. Quanto mais longa a cadeia do reagente, mais hidrofóbica se torna a superfície do mineral coletado (PERES, 2003). Estes coletores são classificados segundo sua carga iônica, em aniônicos e catiônicos. Os coletores catiônicos se restringem ao grupo das aminas e os coletores aniônicos se subdividem segundo sua função química como mostrado na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Subdivisão dos coletores aniônicos (WILLS, 1992)

Carboxílicos (ácidos graxos e sabões)	Sulfatos	Sulfonatos	Xantatos	Ditiofosfatos

Os representantes mais comuns dessa subdivisão são os ácidos graxos e seus sabões. Devido ao grande comprimento da cadeia, os ácidos graxos podem servir como coletores para uma extensa gama de minerais, tornando-o pouco seletivo. Essa seletividade é então melhorada com a atuação dos modificadores.

Uma característica importante dos coletores é a compatibilidade entre seu preço e os custos de operação aceitáveis para um dado processo. Baseando-se nesta característica, óleos e gorduras vegetais, constituídos principalmente de triésteres e ácidos graxos livres, provenientes de excedentes da indústria alimentícia e de subprodutos da indústria de celulose têm sido usados como matéria prima para coletores

de minerais levemente solúveis, como apatita e fluorapatita (PERES, 2003). Dentre estes ácidos graxos livres, se encontra o ácido oléico, ácido graxo de maior proporção no reagente de estudo deste trabalho. Na tabela 2.3 tem-se a composição em ácidos graxos dos óleos utilizados na indústria de mineração e no anexo I encontra-se alguns dados sobre estes ácidos graxos.

Tabela 2.3. Teor percentual médio de ácidos graxos presentes nos diferentes óleos vegetais (ANVISA, 1999)

Óleos	(%) Ácidos Graxos						
	Mirístico	Palmítico	Palmitoléico	Estearico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Algodão	0,4-2,0	17,0-31,0	0,5-2,0	1,0-4,0	13,0-44,0	33,0-59,0	0,1-2,1
Amendoim	<0,6	6,0-16,0	<1,0	1,3-6,5	35,0-72,0	13,0-45,0	<0,3
Arroz	0,4-1,0	12,0-18,0	0,2-0,4	1,0-3,0	40,0-50,0	29,0-42,0	<1,0
Canola	<0,2	2,5-6,5	<0,6	0,8-3,0	53,0-70,0	15,0-30,0	5,0-13,0
Girassol	<0,5	3,0-10,0	<1,0	1,0-10,0	14,0-35,0	55,0-75,0	<0,3
Milho	<0,1	9,0-14,0	<0,5	0,5-4,0	24,0-42,0	34,0-62,0	<2,0
Soja	<0,5	7,0-14,0	<0,5	1,4-5,5	19,0-30,0	44,0-62,0	4,0-11,0
Babaçu	11,0-27,0	5,2-11,0	1,8-7,4	1,8-7,4	9,0-20,0	1,4-6,6	-
Coco	16,0-21,0	7,5-10,0	-	2,0-4,0	5,0-10,0	1,0-2,5	<0,5
Palma	0,5-2,0	35,0-47,0	<0,6	3,5-6,5	36,0-47,0	6,5-15,0	<0,5
Palmiste	14,0-18,0	6,5-10,0	-	1,3-3,0	12,0-19,0	1,0-3,5	<1,0
Oliva	0,05	7,5-20,0	0,3-3,5	0,5-5,0	55,0-83,0	3,5-21,0	0,9
Tall oil	-	25,1		22,7	59,3	2,6	3,7

Na indústria de mineração o ácido oléico é conhecido como um reagente aniônico, pois quando dissociado apresenta carga negativa. A reação 1 mostra a dissociação dos ácidos graxos.



Observa-se que concentrações do íon carboxilato (RCOO^-), e da espécie molecular (RCOOH), em solução dependem do pH da solução. Em pH ácido predomina a forma molecular RCOOH , e em pH básico predomina a forma iônica RCOO^- (FUERSTENAU, 1985).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os minerais e os reagentes utilizados nos ensaios de adsorção bem como os métodos analíticos de caracterização dos mesmos e os procedimentos referentes aos testes de adsorção.

3.1. AMOSTRAS

Utilizou-se neste trabalho vermiculitas expandida e hidrofobizada, de duas localidades e com dois tipos de granulometria, finalizando um total de 6 amostras de vermiculitas. As amostras originais, ou seja, sem nenhum tratamento foram designadas segundo sua procedência e granulometria, como:

VEFG - Vermiculita Expandida Fina Goiás;

VEFP - Vermiculita Expandida Fina Piauí;

VEMG - Vermiculita Expandida Micro Goiás;

VHFG - Vermiculita Hidrofóbica Fina Goiás;

VHFP - Vermiculita Hidrofóbica Fina Piauí;

VHMG - Vermiculita Hidrofóbica Micro Goiás.

As amostras de vermiculita foram classificadas segundo sua granulometria em fina e micro. A granulometria da vermiculita fina varia entre 2,0 mm e 1,0 mm e a granulometria da vermiculita micro varia entre 1,0 mm e 0,5 mm. Estes materiais não são considerados os produtos nobres da extração de vermiculita, sendo considerados, portanto como materiais de baixo custo. O produto considerado nobre é classificado como médio, tem granulometria entre 2,0 e 4,0 mm e teor de vermiculita de 95% (LUZ, et al., 2001). As amostras de vermiculita hidrofobizadas foram obtidas segundo a patente de invenção 39004025 (MARTINS, 1992).

Dois outros materiais, a turfa canadense e o carvão ativado foram utilizados nos experimentos para comparar o comportamento das amostras de vermiculitas no que se refere às propriedades adsorptivas.

O reagente utilizado é uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados na qual o ácido graxo de maior proporção é o ácido oléico, por isso nomeou-se este reagente como ácido oléico (AO).

3.2. MÉTODOS GERAIS

Foram realizados testes preliminares de caracterização das amostras do mineral vermiculita e do reagente ácido oléico.

3.2.1. Massa Específica

A massa específica do ácido oléico foi medida utilizando-se um picnômetro de 10mL, segundo a equação 1.

$$V = \frac{w3 - w2}{\rho} \quad \text{Equação (1)}$$

onde:

V é o volume do picnômetro,

w3 corresponde a massa do picnômetro e a massa da amostra,

w2 corresponde a massa do picnômetro e

ρ é a densidade da amostra.

Para o mineral vermiculita foram determinados os valores de massa específica real e aparente.

3.2.1.1. Massa específica real

As massas específicas reais foram determinadas a partir do picnômetro Multipycnometer da marca Quantachrome, pelo método BET.

3.2.1.2. Massa específica aparente

Os valores de massa específica aparente foram determinados, de acordo com a norma NBR 10405 (ABNT, 1988), porém com algumas adaptações em função do pequeno número de material empregado. Consistiu na utilização de uma proveta de 200mL, contendo a amostra de vermiculita pesada. Essa proveta foi erguida e solta, de uma altura de aproximadamente 5 cm, sobre uma superfície emborrachada por 10 vezes, com um espaçamento de aproximadamente 3 segundos de uma batida para outra. Finalizando o procedimento anotou-se o volume ocupado e calculou-se a densidade aparente (massa da amostra dividida pelo volume ocupado na proveta).

3.2.2. Solubilidade

Foi testada qualitativamente, a solubilidade do ácido oléico nos solventes: água, clorofórmio, diclorometano, éter etílico, acetato de etila, dimetilformamida, tetraidrofurano. Este teste foi realizado pela adição de 0,500g de ácido oléico em volume padronizado de solvente (10mL). A observação foi visual.

3.2.3. Cromatografia Gasosa

O cromatograma do reagente utilizado (ácido oléico) foi obtido no Departamento de Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Viçosa. A amostra foi preparada, posteriormente realizou-se a extração de ácidos graxos e sua esterificação. O aparelho utilizado foi o cromatógrafo GC9001 – Finnigan, equipado com detector de ionização em chama (FID), nas seguintes condições:

Coluna	" SupelcoWax 10 " 60 m , 0,32 mm;
Vazão do gás de Arraste	2,0 mL / min;
Temperaturas:	Detector: 270 °C; Injetor: 250 °C; Coluna: 180 °C.
Splitter	1:10
Injeção	alíquotas e 1,5 µ L dos esterres metílicos.

Identificação dos ácidos graxos	Padrão 189-19 (Sigma)
Quantificação	Normalização (% área = % massa)

3.2.4. Distribuição Granulométrica

Realizaram-se testes de peneiramento no Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, com série de peneiras Tyler. Para as amostras de vermiculita fina, utilizaram-se as peneiras de malhas 6, 8, 10, 12, 16 e 20. Para as amostras de vermiculitas micros, foram utilizadas peneiras com malhas 16, 20, 28, 32 e 48.

3.2.5. Análise Química das Vermiculitas

As análises químicas das amostras do mineral vermiculita foram fornecidas pelas empresas que forneceram as amostras.

3.2.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros das amostras foram obtidos no CETEC Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Utilizou-se o espectrofotômetro Laboratory FTIR Spectrometer modelo FTLA 2000-100 da ABB Bomem Inc. As amostras sólidas foram analisadas em pastilhas de KBr e as amostras oleosas em filmes (janelas) de NaCl.

3.2.7. Difração de Raios-X

As amostras de vermiculita expandida e vermiculita hidrofobizada do Piauí e de Goiás foram analisadas no laboratório de raios-X do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto. Para análise utilizou-se um difratômetro de raios-X RIGAKU, modelo GEIGERFLEX D/MAX-B com goniômetro horizontal, tubo de cobre com fonte de radiação e passo de 1,2° por minuto. As amostras foram saturadas com MgCl₂ e analisadas na forma normal, aquecida a 350°C e com adsorção de

etilenoglicol, segundo os padrões estabelecidos para análises de raios-X de argilas (MOORE E REINOLDS, 1989; BRINDLEY E BROWN, 1980).

3.2.8. Microscopia Eletrônica por Varredura – MEV

As imagens tridimensionais da morfologia das amostras de vermiculitas hidrofobizadas e expandidas, e o carvão ativado antes e após adsorção, obtidas pelo microscópio eletrônico por varredura (SEM), foram efetuadas no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto. O aparelho empregado foi um microscópio JEOL JSM 5510, de 0,3 a 30 kV, com 30nm de resolução, detector de elétrons secundários e detector de elétrons retrodispersados. As amostras foram metalizadas com carbono.

3.2.9. Análise de EDS – Energy Dispersive System.

Esta análise ocorre por um sistema que possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, à partir de emissões de raios-X característicos. A composição qualitativa e semiquantitativa das amostras analisadas foram determinadas pelo aparelho acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 5510, de 0,3 a 30 kV, com 30nm de resolução, detector de elétrons secundários e detector de elétrons retrodispersados. As amostras foram metalizadas com carbono. Esta análise foi realizada no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

3.2.10. Superfície Específica – Método BET.

As amostras de vermiculitas, hidrofobizadas e expandidas foram analisadas no Núcleo de Valorização de Materiais Minerais da Universidade Federal de Ouro Preto. Utilizou-se o equipamento NOVA1000 da marca Quantachrome empregando o método **BET (Brunauer, Emmett e Teller)** que faz uso da equação BET de adsorção. Com esta análise foram obtidos os seguintes resultados:

- Superfície específica: área superficial por unidade de massa, dependente do tamanho, da forma e da porosidade das partículas;
- Volume total dos poros;
- Tamanho máximo dos poros;
- Diâmetro médio dos poros;
- Volume dos microporos: volume dos poros de dimensão interna menor que 2nm (20Å);
- Área dos microporos.

Foi empregado, como gás para sorção física, o nitrogênio, e as condições de análise foram as seguintes: temperatura de 70°C por aproximadamente 15h; tempo de equilíbrio de 60s e pressão de Tolerância de 0,1mmHg.

3.2.11. Testes de Adsorção (Quantificação de Óleo)

Os testes de adsorção foram realizados no Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto. A partir de adaptações, seguiu-se a metodologia empregada no livro Standard Methods (1992) para quantificação de óleos e graxas e a metodologia de quantificação de óleo em tela utilizada pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello.

3.2.11.1. Procedimento experimental

A) Sistema 1: óleo

Em um béquer de 250mL foi adicionado aproximadamente 50mL de ácido oléico. Pesou-se a tela e o adsorvente. Adicionou-se a tela com o adsorvente no béquer com ácido oléico. Esperou-se um tempo determinado para o contato entre adsorvente e óleo e também o tempo para a retirada do excesso de ácido oléico. Após este tempo de escoamento realizou-se a pesagem da tela com adsorvente e ácido oléico. Para obtenção da quantidade de ácido oléico retido na tela, procederam-se o mesmo experimento com a tela vazia.

A tela utilizada neste sistema foi uma tela de aço inox com aberturas de 0,147mm. Esta metodologia de quantificação de óleo em tela foi adaptada da metodologia utilizada pelo CENPES, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello da Petrobrás. (MAURO, 2001).

B) Sistema 2: óleo-água

Em 100mL de água deionizada adicionou-se o ácido oléico em quantidades variadas. Promoveu-se então uma agitação branda, em agitador da marca NOVA ÉTICA modelo 109/2. Sobre este conjunto foi adicionado o adsorvente em quantidades pré-determinadas. A mistura foi mantida sob agitação branda, sem a formação de emulsão, por tempo determinado. Após este tempo, separou-se a fase sólida da fase aquosa através de filtração a pressão reduzida. A fase sólida (adsorvente e óleo) foi seca durante 5 horas a uma temperatura de 50°C. Após este tempo deixou-se este material atingir a temperatura ambiente e procedeu-se a pesagem. A fase aquosa foi extraída com 6 porções de 15 mL de diclorometano. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e filtrada. O solvente foi removido sobre pressão reduzida fornecendo o ácido oléico não adsorvido.

C) Sistema 3: emulsão óleo-água

Em 100mL de água deionizada adicionou-se o ácido oléico em quantidades variadas. Em um agitador magnético da marca QUIMIS modelo 261.2, agitou-se o óleo e a água por tempo estabelecido para promover a formação da emulsão. Sobre este conjunto foi adicionado o adsorvente em quantidades pré-determinadas. A mistura foi mantida sob agitação branda, em agitador da marca NOVA ÉTICA, modelo 109/2 por tempo determinado. Após este tempo, separou-se a fase sólida da fase aquosa através de filtração a pressão reduzida. A fase sólida (adsorvente e óleo) foi seca durante 5 horas a uma temperatura de 50°C. Após este tempo deixou-se este material atingir a temperatura ambiente e procedeu-se a pesagem.

C.I) Estabilização da emulsão óleo-água

Em 100mL de água deionizada adicionou-se uma quantidade determinada de ácido oléico. Em um agitador magnético da marca QUIMIS modelo 261.2, agitou-se o óleo e a água por tempo estabelecido para promover a formação da emulsão. Após a elaboração da emulsão, em um espectrofotômetro da marca MERCK modelo SQ 118, realizou-se medidas de turbidez da emulsão em tempos pré-determinados.

C.II) Desestabilização da emulsão óleo-água

Após a elaboração da emulsão estável, (obtida pela análise de turbidez), adicionou-se 10 mL de uma solução de desestabilizante de concentração 2,0% p/v. Os desestabilizantes utilizados foram brometo de tetrametilamônio e cloreto de cálcio. Após a adição destes desestabilizadores foi feita a medida da turbidez da emulsão em tempos pré-determinados.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à caracterização do reagente ácido oléico e dos materiais sólidos; os resultados dos testes de adsorção e os resultados de análises de confirmação da adsorção.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO

A caracterização do reagente líquido foi realizada utilizando métodos de análise como solubilidade, densidade e cromatografia gasosa e estas análises apresentaram propriedades físicas e químicas deste reagente.

4.1.1. Solubilidade

A tabela 4.1 mostra a solubilidade do ácido oléico em diferentes solventes. Este teste de solubilidade foi necessário para a escolha de um solvente para a realização da extração do ácido oléico da fase aquosa realizada no sistema 2: óleo-água para avaliação das perdas no processo de quantificação do mesmo.

Tabela 4.1. Solubilidade do reagente ácido oléico

Solvente	Solubilidade do ácido oléico
Água Deionizada	Insolúvel
Clorofórmio	Solúvel
Diclorometano	Solúvel
Éter Etílico	Solúvel
Acetato de Etila	Solúvel
Tetraidrofurano (THF)	Solúvel

Dentre os solventes utilizados neste teste o ácido oléico se mostrou insolúvel somente em água deionizada, desta forma foi escolhido o solvente diclorometano para a realização dos testes de extração por ser um solvente em que o ácido oléico se mostrou solúvel e por se encontrar mais disponível no laboratório.

4.1.2. Densidade

O valor da densidade da mostra foi de 1,179 g/mL.

4.1.3. Cromatografia Gasosa - CG

O cromatograma do reagente de estudo, analisado por cromatografia gasosa é mostrado na figura 4.1.

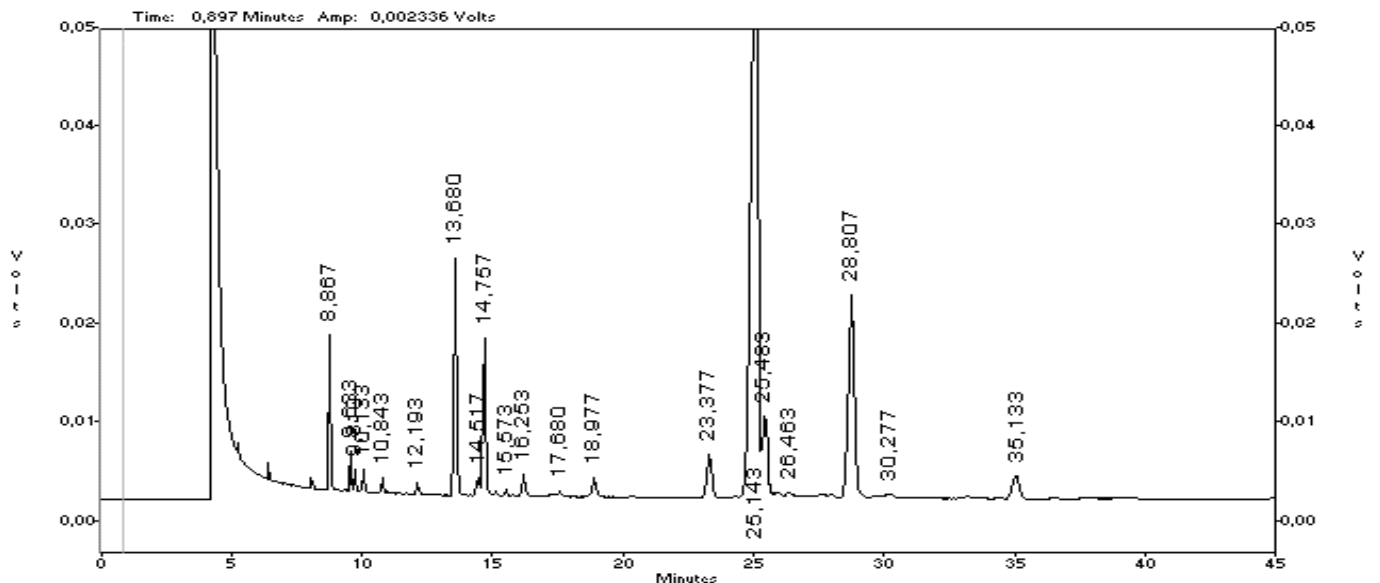


Figura 4.1. Cromatograma de CG obtido para o reagente de estudo - ácido oléico (UFV).

Os componentes da amostra foram identificados segundo o tempo de retenção de cada um deles. Cada ácido graxo possui um tempo característico para eluir, que depende da sua interação com a coluna cromatográfica.

Através deste cromatograma foi possível identificar os ácidos graxos presentes nesta amostra, sendo eles listados na tabela 4.2.

A análise quantitativa dos componentes da amostra foi realizada com o cálculo da área do pico. Esta área é proporcional à quantidade do componente. Portanto os valores de porcentagem de área equivalem à porcentagem da massa dos componentes da amostra.

Tabela 4.2. Composição em ácidos graxos do reagente de estudo

Acido Graxo	Simbolo	% em área	Tempo de retenção (min.)
Mirístico	C14:0	2,66	8,9
Palmitoléico	C16:1	4,64	14,7
Palmítico	C16:0	7,30	13,7
Linolênico	C18:3 ω3	1,90	35,2
Linoléico	C18:2 ω6	14,22	29,2
Oléico	18:1 ω9	58,70	25,1
Esteárico	18:00	2,98	23,4

Esta amostra possui alto teor de C18:1 (ácido oléico) 58,7%. Esta proporção de ácido oléico é encontrada em óleos de amendoim, oliva e canola. O teor de C16:0 (ácido palmítico) é baixo para considerar a amostra como proveniente de óleo de oliva, que além disso é um óleo muito caro. A indicação do óleo de amendoim é contrariada pela ausência de ácidos saturados de cadeia longa C22:0 (ácido behênico) e C24:0 (ácido lignocérico) e pela proporção de ácido linolênico C18:3.

A presença de C18:3 indica que esta amostra pode ser proveniente de óleo de soja ou canola, mas o teor é muito baixo para esses óleos no estado natural, podendo ser provavelmente um óleo hidrogenado. Os picos de ácido oléico e linoléico estão muito "largos", indicando a presença de isômeros trans junto com esses ácidos. Após todos estes dados relatados pode-se considerar que o reagente de estudo foi originado de uma mistura de óleo de soja com algum outro óleo, ou ainda de um óleo de canola hidrogenado considerando o baixo teor de ácido palmítico.

Como dito anteriormente o reagente de estudo teria em sua constituição uma maior proporção de ácido oléico o que foi confirmado pelo cromatograma. A porcentagem de ácido oléico nesta amostra 58,7% é próxima à quantidade de ácido oléico presente no tall oil 59,3%, um reagente muito utilizado na indústria de mineração de fosfato em nosso país. Esta proximidade da porcentagem de ácido oléico ao tall oil

facilitará a comparação do comportamento deste reagente nos estudos de adsorção com o comportamento de um reagente de uso industrial.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SÓLIDOS

A caracterização dos materiais sólidos foi realizada utilizando métodos de análise como determinação da massa específica, composição química, análise granulométrica, difratometria de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e superfície específica pelo método BET. Estas análises apresentaram propriedades físicas e químicas específicas dos materiais sólidos utilizados neste trabalho.

4.2.1. Massa Específica

A tabela 4.3 fornece os valores de massa específicas real e aparente, obtidos para cada amostra.

Tabela 4.3. Massa específica dos materiais sólidos

Amostras	Massa específica aparente (g/mL) a 25°C	Massa específica real (g/mL) a 25°C
VEFP	0,156	1,817
VEFG	0,121	1,971
VEMG	0,193	
VHFP	0,173	2,018
VHFG	0,142	1,931
VHMG	0,209	
Carvão Ativado	0,485	1,752
Turfa Canadense	0,150	1,303

Nos testes realizados pelo método BET não foi possível estabelecer a densidade real para as amostras de vermiculita micro, pois foram consideradas muito leves para leitura no aparelho. Os valores de massa específica aparente das amostras de turfa canadense e carvão ativado foram fornecidos pelas empresas Ecosorb e Despurifil respectivamente.

4.2.2. Composição Química

A composição química e o teor de vermiculita das amostras de estudo são apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4. Composição e teor do mineral vermiculita nos tamanhos fino e micro

Elementos	Vermiculita Fina	Vermiculita Micro
	%	%
SiO ₂	34,00 – 43,00	34,00 – 43,00
Al ₂ O ₃	7,00 – 15,00	7,00 – 15,00
Fe ₂ O ₃	7,00 – 13,00	7,00 – 13,00
CaO	0,10 – 0,50	0,10 – 0,50
MgO	20,00 – 28,00	20,00 – 28,00
Na ₂ O	0,10 – 0,20	0,10 – 0,20
K ₂ O	0,04 – 0,05	0,04 – 0,05
Teor de vermiculita	88,00 – 95,00	75,00 – 85,00

Através dos resultados apresentados na tabela 4.4 observa-se que as porcentagens dos elementos constituintes da amostra são as mesmas para o mineral denominado fino e micro, o que difere nesta tabela são os valores de teor de vermiculita, sendo a vermiculita denominada micro mais pobre em teor de vermiculita com relação ao mineral de granulometria fina. As impurezas presentes nas amostras de vermiculita normalmente são quartzo.

4.2.3. Análise Granulométrica

Este teste foi realizado apenas para verificar a distribuição granulométrica das amostras utilizadas no trabalho. Não foi estabelecida a escolha de uma faixa granulométrica que continha uma maior quantidade de vermiculita, sendo utilizada, portanto toda a distribuição. Na tabela 4.5 encontra-se a porcentagem passante das amostras de vermiculita fina.

Tabela 4.5. Porcentagem passante para vermiculita fina.

Abertura da peneira (mm) (CORRÊA E CARRISSO, 2002)	Porcentagem passante (%)			
	VEFP	VEFG	VHFP	VHFG
3,327	99,30	99,44	99,70	99,00
2,362	92,33	81,20	94,55	84,41
1,651	66,16	35,48	73,25	41,08
1,410	53,14	21,74	56,92	26,73
1,000	28,02	10,14	29,34	14,59
0,833	21,28	7,25	19,27	11,14
<0,833	0,00	0,00	0,00	0,00

A figura 4.2 ilustra a representação gráfica da distribuição granulométrica das vermiculitas VEFG, VEFP, VHFP, VHFG.

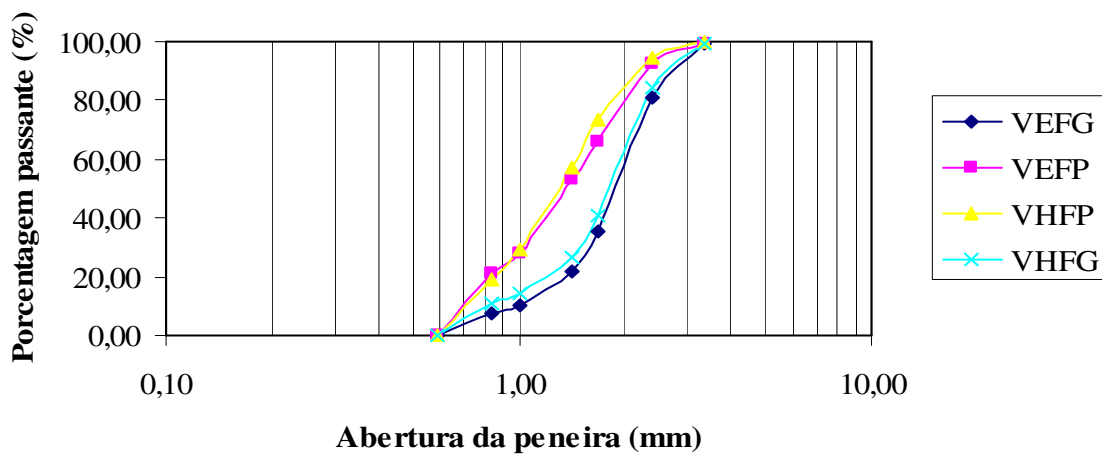


Figura 4.2. Representação gráfica da distribuição granulométrica das vermiculitas denominadas fina.

De acordo com a figura 4.2 podemos constatar que cerca de 50% das amostras de VHFP e VEFP se encontram abaixo de 1,41mm e cerca de 50% das amostras de VHFG e VEFG se encontram abaixo de 1,65mm. Cerca de 80% das VEFP e VHFP se encontram abaixo de 1,65mm e 80% das VHFG e VEFG se encontram abaixo de 2,36mm.

A tabela 4.6 apresenta a porcentagem passante para as vermiculitas micro.

Tabela 4.6. Porcentagem passante para vermiculita micro

Abertura da peneira (mm) (CORRÊA E CARRISSO, 2002)	Porcentagem passante (%)	
	VEMG	VHMG
1,00	99,37	97,72
0,84	96,04	95,39
0,59	70,21	75,31
0,50	52,61	58,25
0,30	11,09	12,25
<0,30	0,00	0,00

A figura 4.3 apresenta a representação gráfica da distribuição granulométrica mostrada pelos valores da tabela 4.6.

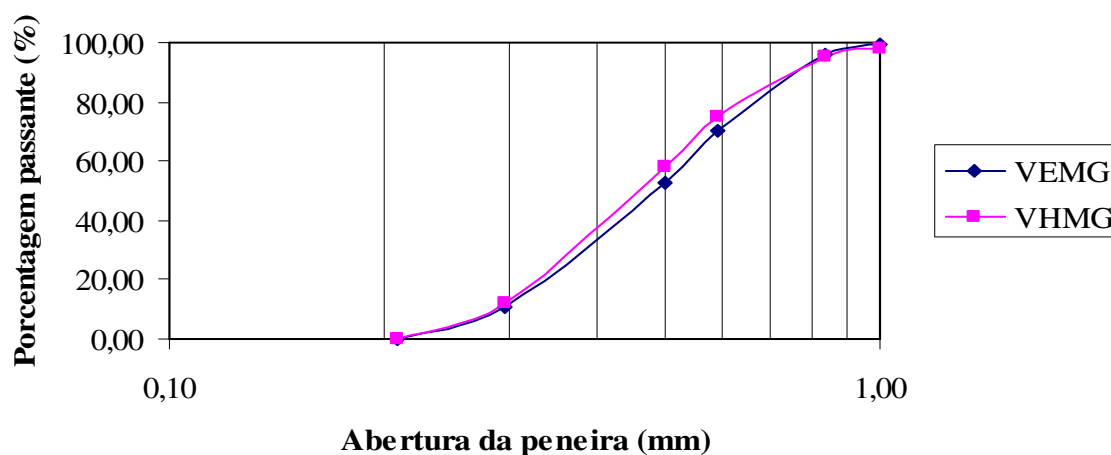


Figura 4.3. Representação gráfica da distribuição granulométrica das vermiculitas denominadas micro.

O material denominado micro ilustrado na figura 4.3 possui 50% de seu material abaixo de 0,50mm e 80% abaixo de 0,84mm.

Para as amostras de carvão ativado e turfa canadense não foram realizadas as análises de distribuição granulométrica, considerou-se a granulometria oferecida pelo fabricante sendo para o carvão ativado 91,5% da amostra retida em 1,68mm e 2,1% da amostra retida em 3,36mm; e para a turfa canadense a granulometria fornecida foi de 100% passante em 0,147mm e 50% passante em 0,074mm.

4.2.4. Difractometria de Raios-X

A interpretação dos difratogramas das vermiculitas não é tão simples quanto para outros minerais. Por essa razão se faz necessário a realização de pré-tratamentos como a saturação com sais Mg^{+2} e K^+ , o aquecimento e a adsorção com etilenoglicol.

De acordo com Brindley e Brown (1980) os espaços entre as camadas dos minerais (medidos em Å) variam de acordo com o tipo de pré-tratamento e esses valores são apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7. Efeitos de alguns tratamentos nos espaços entre as camadas dos minerais (BROWN E BRINDLEY, 1980)

Mineral (Saturação)	Normal	Etilenoglicol	Aquecimento a 350°C
Vermiculita (Mg^{+2})	14 Å	14 Å	10 Å

Como mostrado na tabela 4.7 a vermiculita varia seu espaço basal dependendo do cátion utilizado na saturação. Outros fatores que afetam a expansão da intercâmara são umidade relativa e carga da camada. Normalmente o mineral vermiculita obedece a essas variações nos espaços entre as camadas conforme o tipo de pré-tratamento utilizado, porém existem exceções que foram observadas em algumas amostras deste estudo e serão justificadas a seguir.

Nas figuras mostradas abaixo o difratograma nomeado como normal se refere a vermiculita apenas saturada com o íon Mg^{+2} . Os difratogramas originais se encontram no anexo II.

4.2.4.1. Mineral Vermiculita Saturado com $MgCl_2$

Na figura 4.4, o difratograma da amostra de VEFP normal apresenta uma distância interplanar (d) igual a 14,61Å; já o difratograma da vermiculita adsorvida com etilenoglicol apresenta uma distância interplanar (d) igual a 14,50Å; enquanto o difratograma referente ao aquecimento a 350°C apresenta uma distância interplanar (d) igual a 14,61Å.

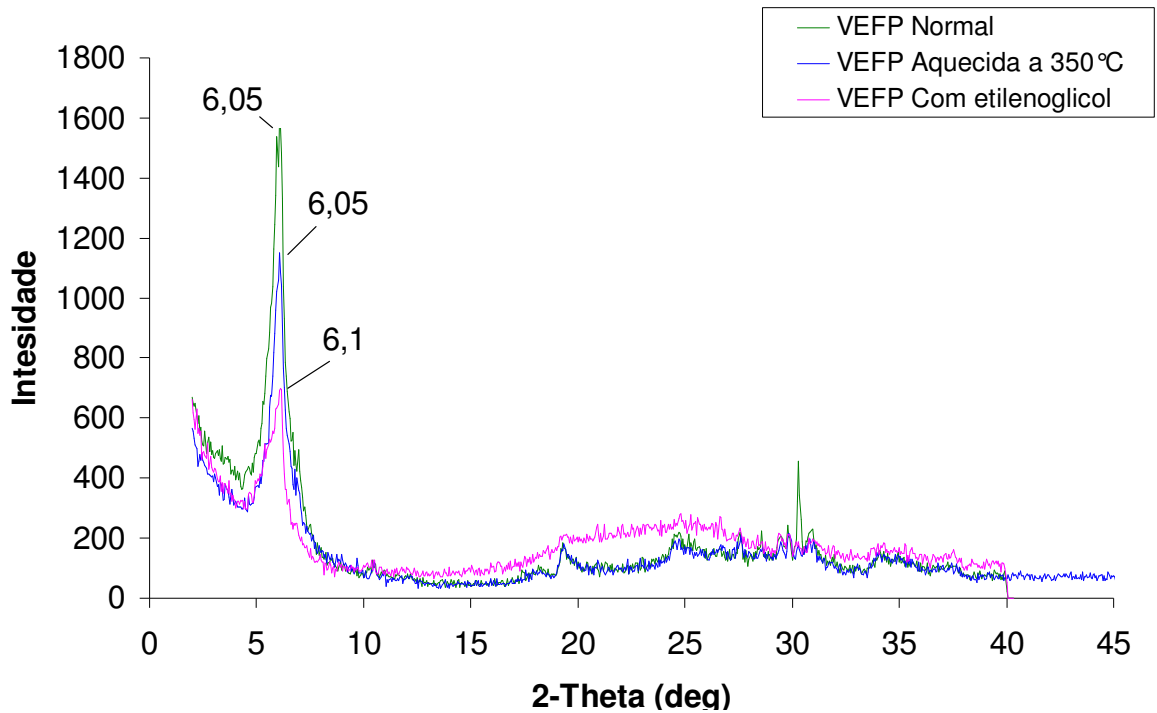


Figura 4.4. Difratomogramas de Raios-X da amostra VEFP saturada com $MgCl_2$.

A figura 4.5 que representa os difratogramas da VEFG, o difratograma da amostra normal apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,36\text{\AA}$; já o difratograma da VEFG adsorvida com etilenoglicol apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,02\text{\AA}$; enquanto o difratograma referente ao aquecimento a 350°C apresenta uma distância interplanar (d) igual a $13,50\text{\AA}$.

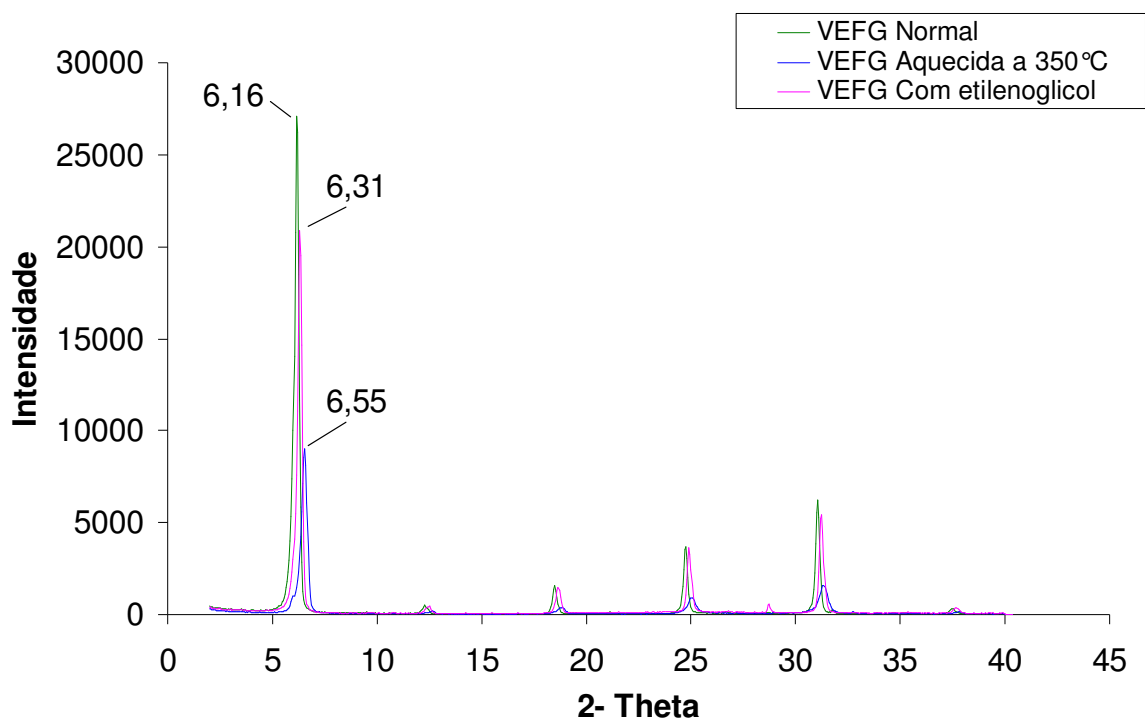


Figura 4.5. Difratomogramas de Raios-X da amostra VEFG saturada com $MgCl_2$.

A figura 4.6 que representa os difratogramas da VEMG, o difratograma da amostra normal apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,41\text{\AA}$; já o difratograma da VEMG adsorvida com etilenoglicol apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,37\text{\AA}$; enquanto o difratograma referente ao aquecimento a 350°C apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,37\text{\AA}$.

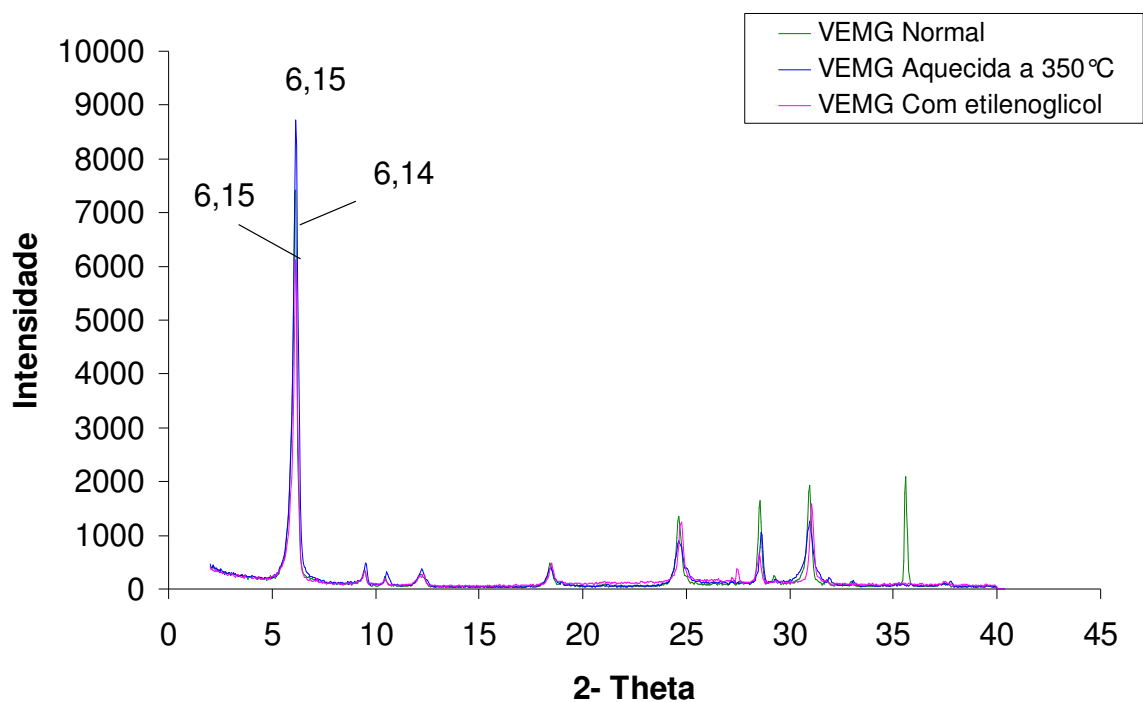


Figura 4.6. Difratomogramas de Raios-X da amostra VEMG saturada com $MgCl_2$.

A figura 4.7 que representa os difratogramas da VHFP, o difratograma da amostra normal apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,37\text{\AA}$; já o difratograma da VHFP adsorvida com etilenoglicol apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,27\text{\AA}$; enquanto o difratograma referente ao aquecimento a 350°C apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,26\text{\AA}$.

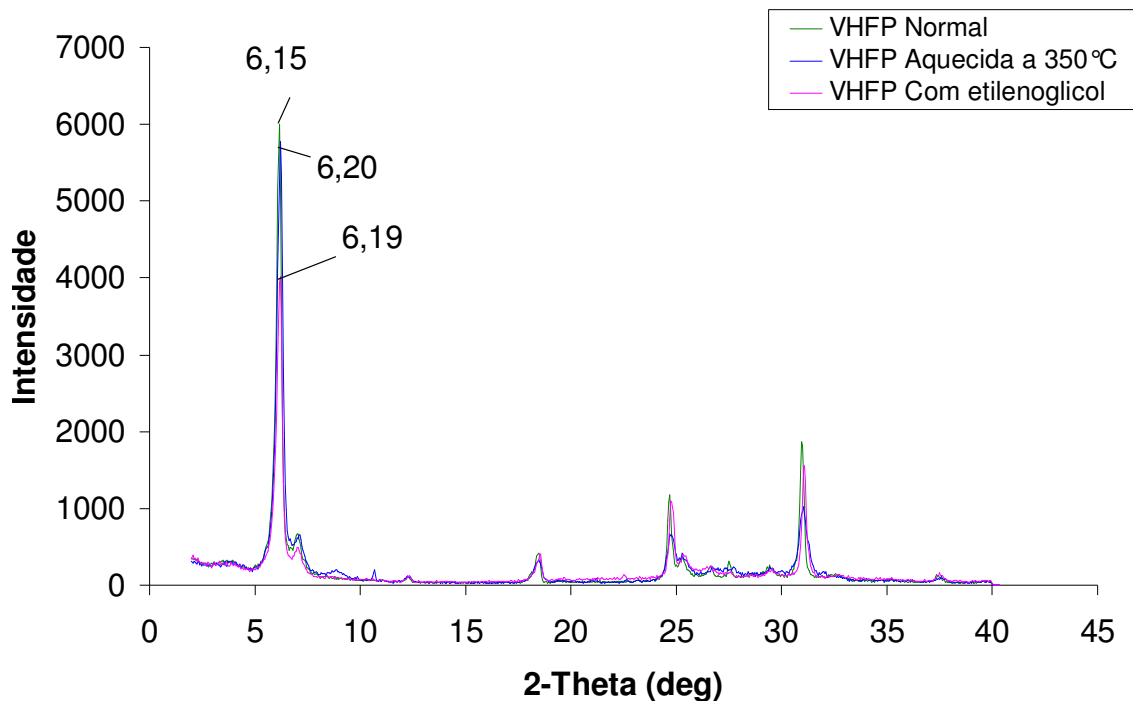


Figura 4.7. Difratomogramas de Raios-X da amostra VHFP saturada com $MgCl_2$.

A figura 4.8 que representa os difratogramas da VHFG, o difratograma da amostra normal apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,05\text{\AA}$; já o difratograma da VHFG adsorvida com etilenoglicol apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,17\text{\AA}$; enquanto o difratograma referente ao aquecimento a 350°C apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,40\text{\AA}$.

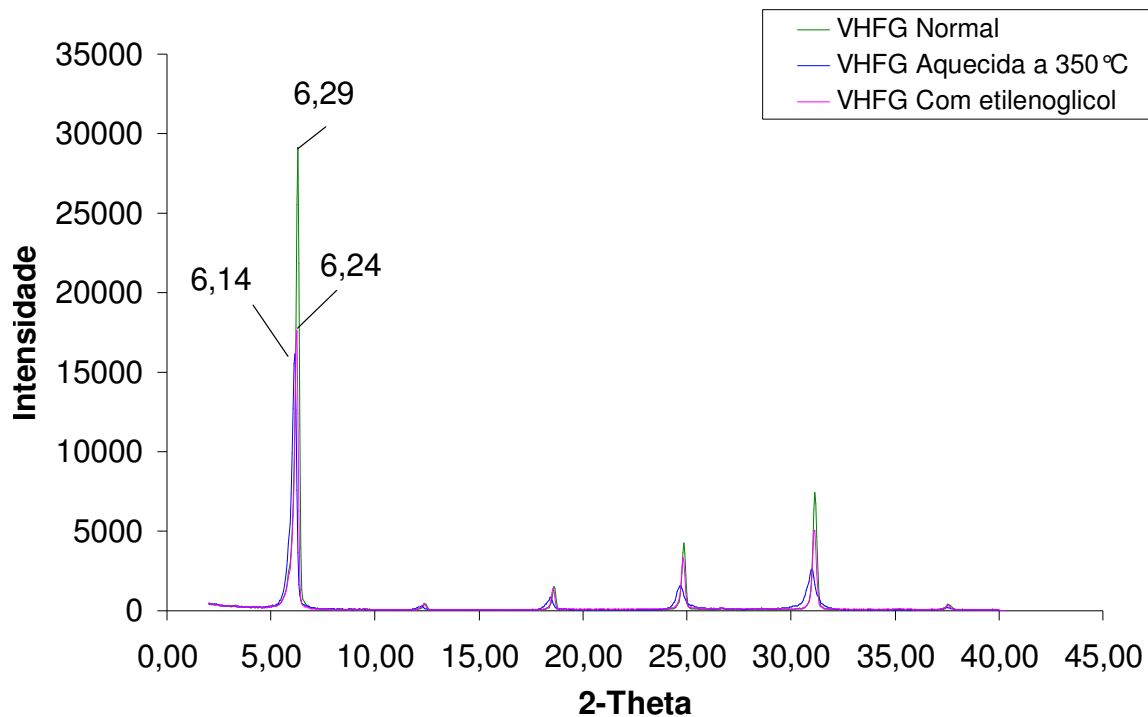


Figura 4.8. Difratoformas de Raios-X da amostra VHFG saturada com $MgCl_2$.

A figura 4.9 que representa os difratogramas da VHMG, o difratograma da amostra normal apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,16\text{\AA}$; já o difratograma da VHMG adsorvida com etilenoglicol apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,14\text{\AA}$; enquanto o difratograma referente ao aquecimento a 350°C apresenta uma distância interplanar (d) igual a $14,61\text{\AA}$.

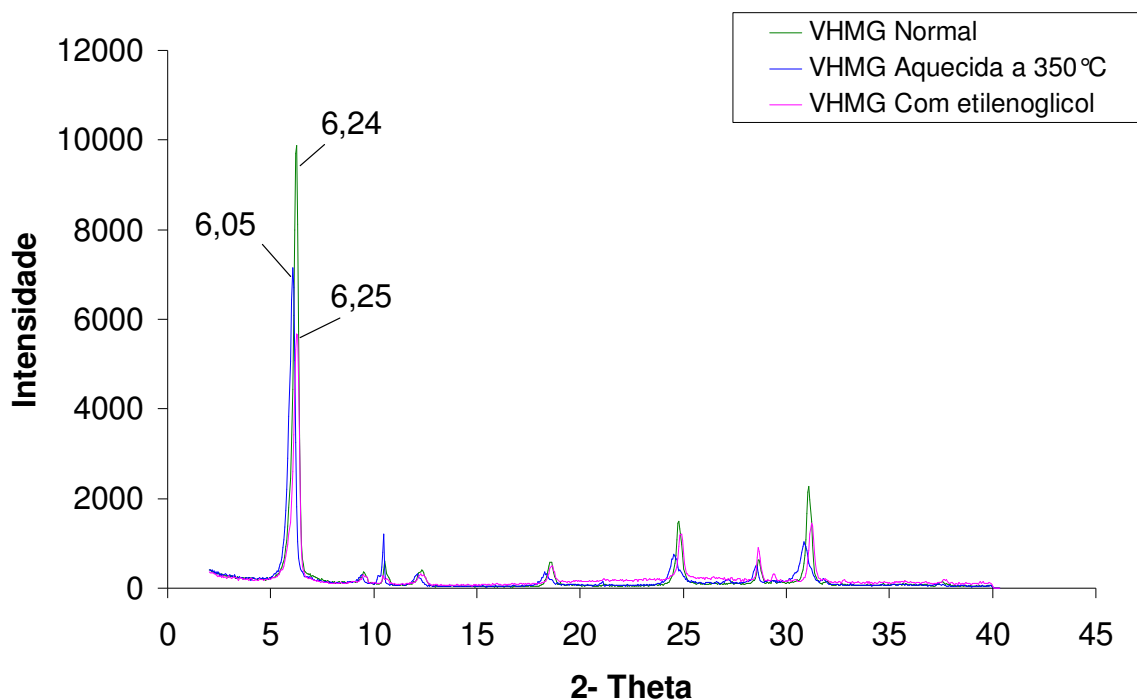


Figura 4.9. Difratomogramas de Raios-X da amostra VHMg saturada com $MgCl_2$.

O aumento do valor da distância interplanar para a vermiculita normal e adsorvida com etilenoglicol em relação ao valor da distância interplanar mostrado na tabela 4.7, pode ser explicado pela absorção de molécula de água no caso da vermiculita normal ou pela adsorção de camada de etilenoglicol.

Após o aquecimento normalmente o mineral vermiculita saturado com Mg^{+2} sofre um colapso nessa distância interplanar devido a saída de moléculas de água adsorvidas anteriormente, porém em alguns minerais não ocorre esse colapso completamente. Isto se deve a presença de alguns complexos no espaço interplanar que não são retirados completamente (MOORE E REYNOLS, 1989). E este comportamento se aplica aos minerais VAFP, VAFG, VAMG, VAFP, VAFG, VHMg, porque após o aquecimento não foi possível observar a diminuição da distância interplanar.

4.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Esta análise foi realizada com a finalidade de identificar as possíveis funções introduzidas à vermiculita após o processo de hidrofobização e verificar a presença das

funções carboxílicas referentes ao ácido oléico após a adsorção feita no material expandido e hidrofobizado.

As principais bandas de absorção verificadas para as amostras expandidas e respectivas atribuições são apresentadas na tabela 4.8.

Tabela 4.8. Dados de espectroscopia no infravermelho obtidos para as amostras de vermiculita expandida (MACHADO, 2000)

Numero de onda (cm ⁻¹)			Atribuições
VEFP	VEFG	VEMG	
3400	3400	3400	Vibração de estiramento do grupo OH da H ₂ O livre.
1645	1633	1652	Vibração de deformação angular do grupo OH da H ₂ O livre.
1400	1471	1458	Vibração ligada ao cátion Na.
1000	1016	1020	Deformação axial de Si-O.
686	680	676	Deformação relativa à variação do ângulo do tetraedro Si-O.
450	462	466	Vibração de deformação Si-O-Mg.

4.2.5.1. Vermiculitas expandidas

A figura 4.10 apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de VEFP.

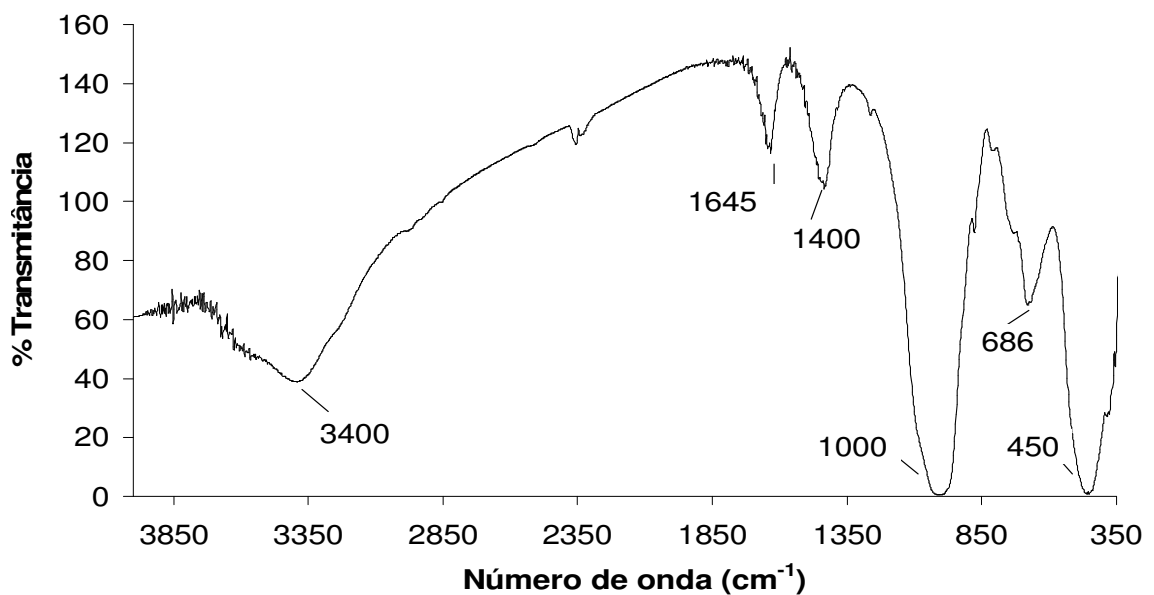


Figura 4.10. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VEFP.

A figura 4.11 apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de VEEG.

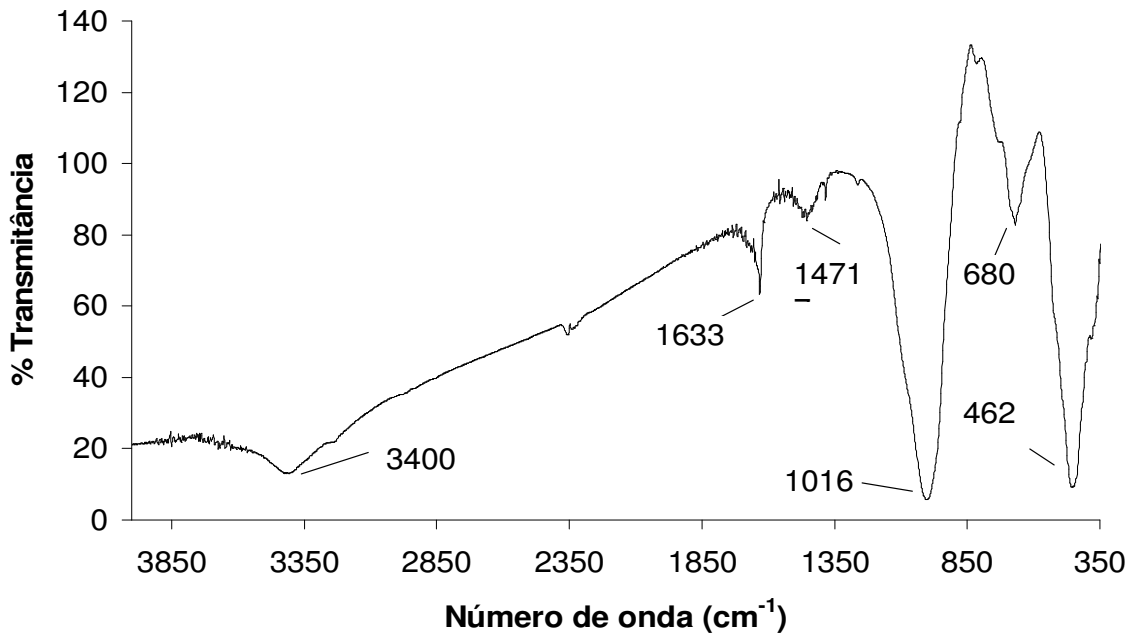


Figura 4.11. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VEEG.

A figura 4.12 apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de VEMG.

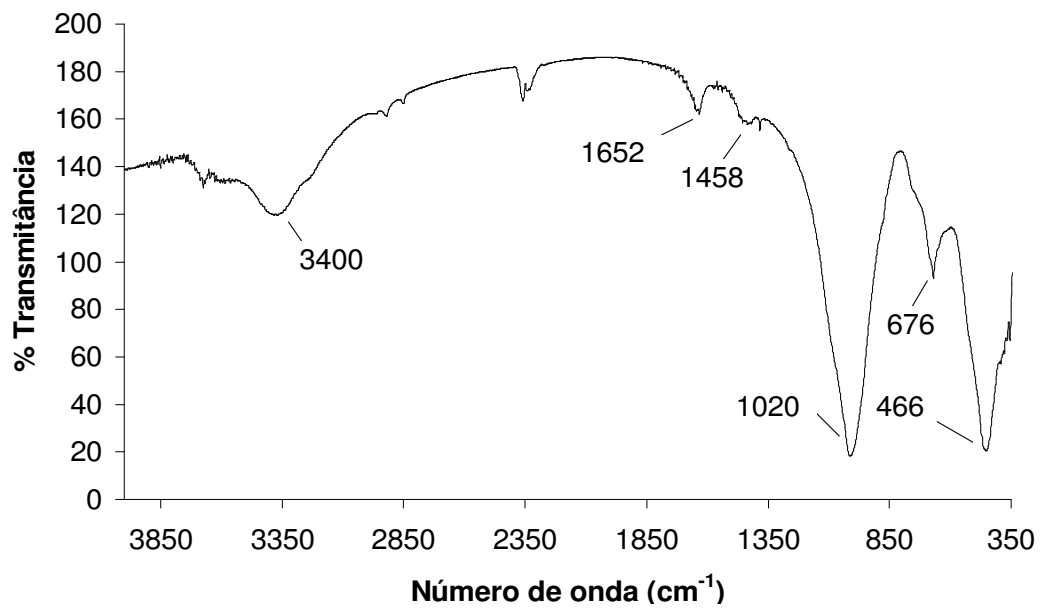


Figura 4.12. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VEMG.

Na região de 3800 a 3000 cm^{-1} apresentada nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12 observam-se superposições entre as bandas do grupo OH, da estrutura octaédrica como as das relativas a água livre (ou absorvida pelo mineral). Desta forma pelas intensidades das bandas de OH é possível afirmar que o material esfoliado ainda possui moléculas de água em sua estrutura. (SANTOS E NAVAJAS, 1976).

4.2.5.2. Vermiculitas Hidrofobizadas

Através do espectro de infravermelho do reagente utilizado na hidrofobização dos materiais de estudo foi possível comparar os picos do silicone nas amostras de vermiculitas hidrofóbicas. Os valores de número de onda referentes ao material utilizado na hidrofobização são apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9. Dados de espectroscopia no infravermelho obtidos para a amostra de silicone (BASSLER, SILVERSTEIN E MORRILL, 1994)

Numero de onda (cm^{-1})	Atribuições
950-800	Deformação angular de Si-H.
1110-830	Deformação axial do Si-O.
3700-3200	Deformação axial de O-H do grupo SiOH.

Os valores de números de onda referentes a vermiculita hidrofobizada são apresentados na tabela 4.10.

Tabela 4.10. Dados de espectroscopia no infravermelho obtidos para as amostras de vermiculita hidrofobizada (MACHADO, 2000)

Numero de onda (cm^{-1})			Atribuições
VHFP	VHFG	VHMG	
3400	3440		Vibração de estiramento do grupo OH da H_2O livre.
1635	1635		Vibração de deformação angular do grupo OH da H_2O livre.
1022	1014	1207	Deformação axial de Si-O.
696	682		Deformação relativa à variação do ângulo do tetraedro Si-O.
466	462	460	Vibração de deformação Si-O-Mg.

A figura 4.13 apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de silicone, o agente hidrofobizante utilizado nas vermiculitas hidrofóbicas deste trabalho.

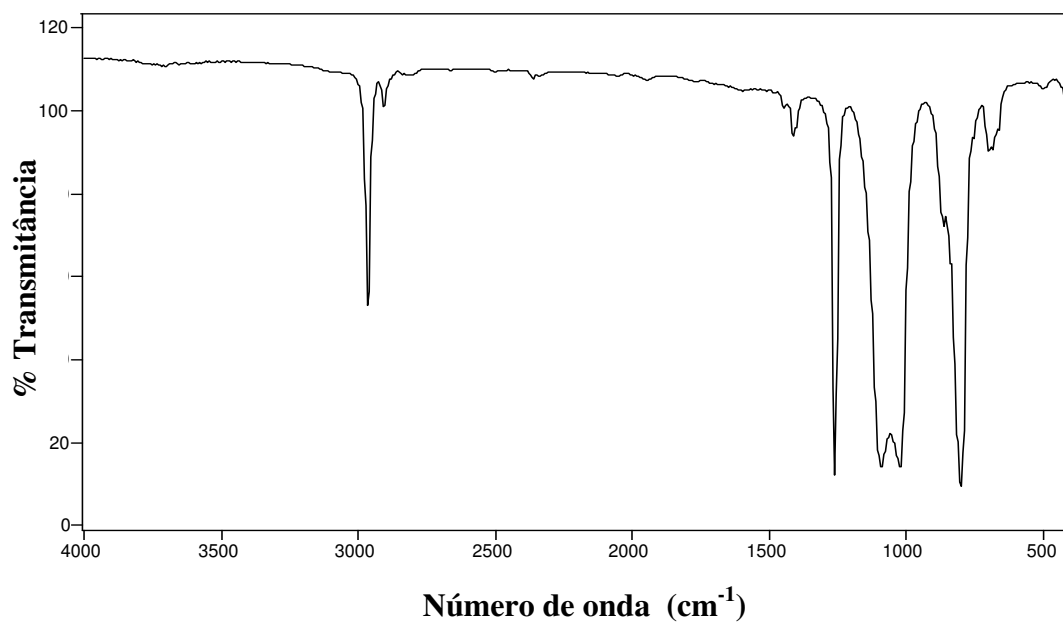


Figura 4.13. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de silicone.

As figuras 4.14 e 4.15 apresentam os espectros na região do infravermelho obtidos para as amostras de VHFP e VHFG respectivamente.

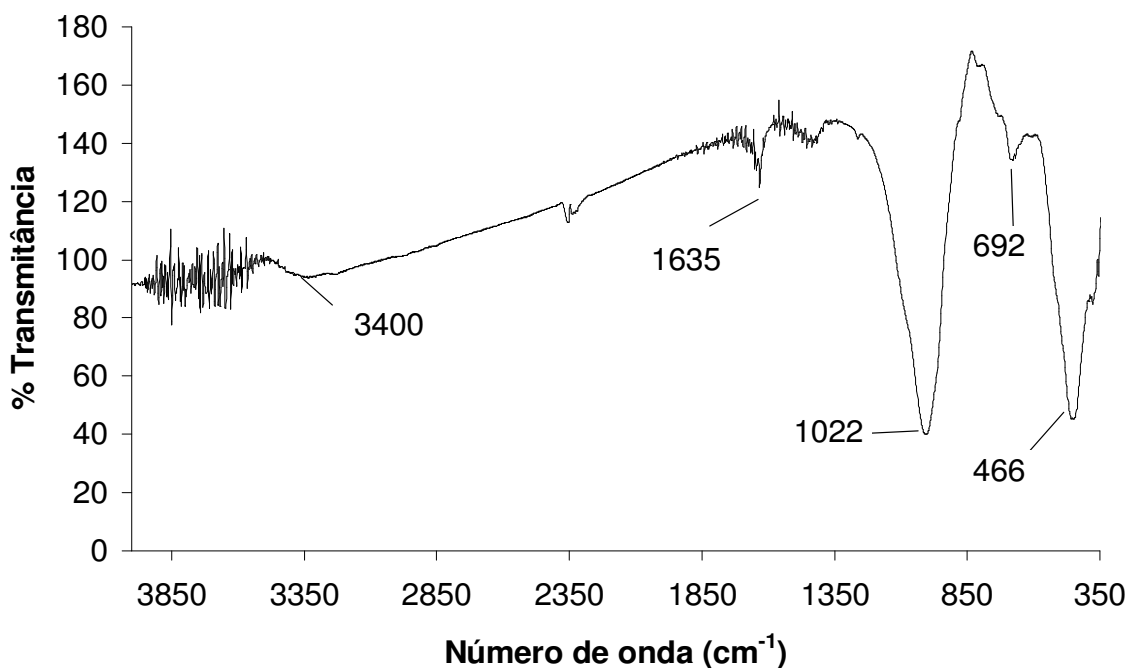


Figura 4.14. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VHPF.

Existe uma queda da linha de base nos espectros das figuras 4.14 e 4.15, no provável local onde poderia existir a presença de picos característicos do silicone, como nos números de onda de 3000 a 2800 cm^{-1} característicos de deformação axial de ligações C-H.

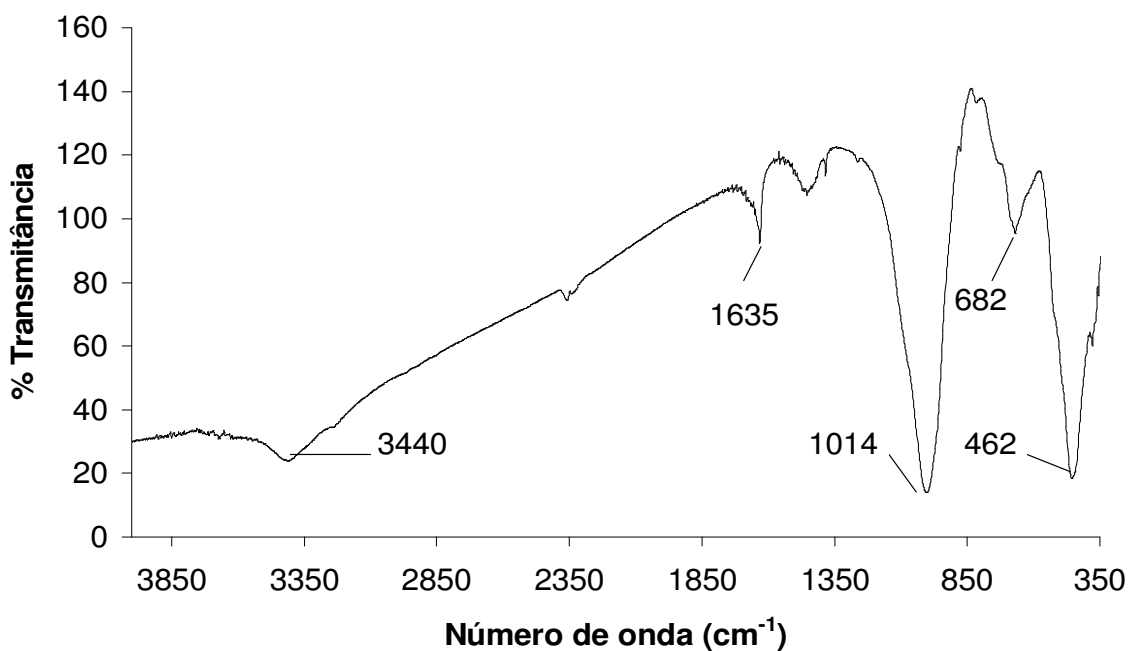


Figura 4.15. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VHPG.

A figura 4.16 apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de VHMGM.

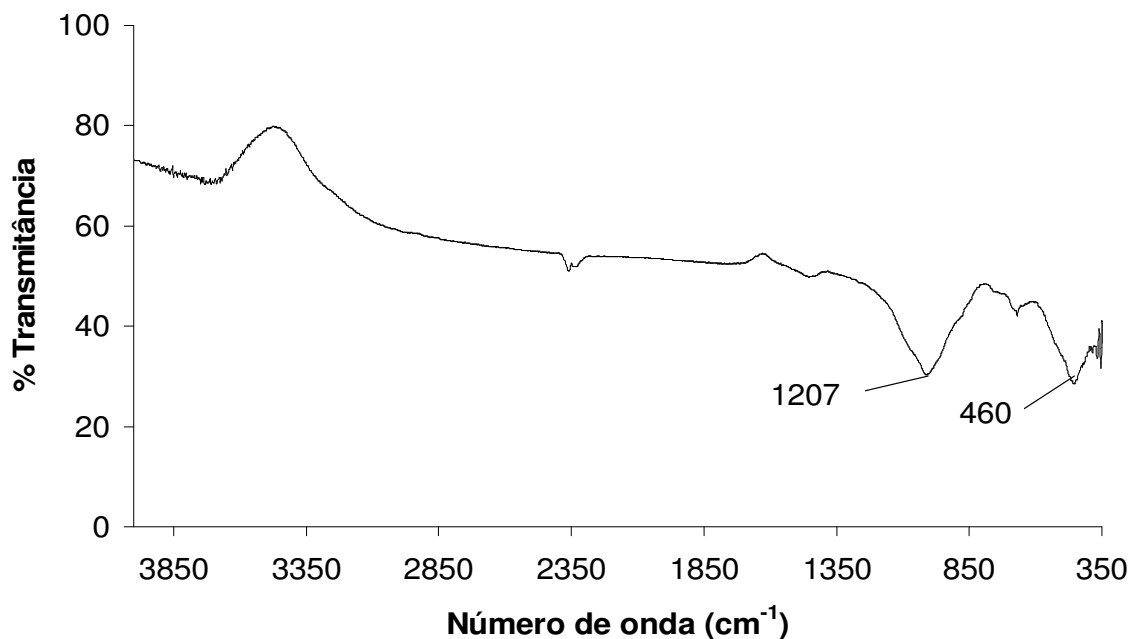


Figura 4.16. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VHMGM.

Os principais picos identificados para as amostras de vermiculita hidrofobizadas são os mesmos picos identificados para as amostras de vermiculita expandida. Isto nos mostra que através dessa técnica não foi possível averiguar a presença dos picos característicos ao reagente utilizado na hidrofobização. Outro pico característico do silicone seria o pico referente a deformação axial de Si-O do silicone que se encontra na faixa de número de onda de 1110 a 830 cm^{-1} correspondente à faixa de número de onda da própria vermiculita.

4.2.6. Superfície Específica - Método BET

A Tabela 4.11 contém os dados obtidos pela análise feita de acordo com a técnica B.E.T. para as amostras do mineral vermiculita hidrofobizado e expandido originados de Piauí e Goiás. As amostras foram analisadas a 70°C durante aproximadamente 15 horas.

Tabela 4.11. Resultados obtidos pelo método BET

Análises	Amostras					
	VEFP	VEFG	VHFP	VHFG	Turfa	Carvão Ativado
Superfície Específica (m ² /g)	3,976	4,632	6,012	4,187	6,382	553,8
Volume total dos Poros (x10 ⁻³ cm ³ /g)	9,071	10,97	13,09	10,44	8,557	308,3
Tamanho Máximo dos Poros (Å)	1497,0	1351,0	1342,0	1324,1	1357,0	1475,2
Diâmetro médio dos Poros (Å)	91,26	94,73	87,08	99,70	53,63	22,27
Volume dos Microporos (x10 ⁻³ cm ³ /g)	1,558	1,752	2,494	1,703	2,095	286,9
Área dos Microporos (m ² /g)	4,411	4,959	7,062	4,821	5,933	81,23

O emprego do método BET não permite quantificar a superfície específica total dos filossilicatos, independente do tipo de gás ou vapor utilizado para a adsorção física na superfície do sólido (GRIM, 1968). Esta técnica apenas detém a capacidade de medir a superfície específica externa do mineral e as medidas referentes aos poros e microporos presentes na amostra.

Dentre os minerais analisados, a VHFP possui maior superfície específica, isto indica que esse material possui maior superfície disponível para certas reações por unidade de massa. O volume total dos poros é uma medida de importância significativa porque nos poros também pode ocorrer adsorção. O material que possui um maior volume de poros foi também a VHFP.

Comparando-se os outros materiais de ação adsorvente, é possível notar que o carvão ativado possui uma superfície específica maior que a turfa, esta diferença entre as superfícies específicas destes materiais chega a 86 vezes. Porém, comparando-se os diâmetros médios dos poros e o volume dos microporos, pode-se observar que os dois materiais possuem características distintas e por isso podem apresentar resultados distintos. O diâmetro médio dos poros da turfa é cerca de 2 vezes o diâmetro médio dos poros do carvão ativado, enquanto o volume dos microporos do carvão chega a 136 vezes o volume dos microporos da turfa. Por esses valores pode-se notar que o carvão possui característica de sólido muito poroso, porém com a predominância de microporos. Enquanto a turfa canadense possui todos os seu valores de análise bem próximos ao mineral vermiculita hidrofobizado. Como é o caso do volume máximo dos poros, superfície específica e volume dos microporos. Podendo desta forma o

comportamento do mineral vermiculita ser mais próximo do comportamento da turfa do que do carvão ativado.

4.2.7. Microscopia Eletrônica por Varredura – MEV

A técnica de microscopia eletrônica por varredura (SEM – Scanning electron microscopy) foi utilizada com o intuito de obter informações sobre a estrutura da superfície da amostra, sua morfologia, topografia, poros, defeitos e etc.

Primeiramente será mostrada a comparação entre as vermiculitas expandidas e hidrofobizadas segundo sua origem e granulometria.

4.2.7.1. Vermiculitas do Piauí

Segundo a figura 4.17 que representa a comparação entre a VEFP e a VHFP é possível perceber um aumento nos espaçamentos da VHFP. Além disso, é possível observar a presença de sítios que podem ser atribuídos ao reagente hidrofobizante.



Figura 4.17. Fotomicrografias da amostra de vermiculita fina do Piauí com aumento de 3000 vezes (a) expandida, (b) hidrofobizada.

4.2.7.2. Vermiculitas de Goiás

Segundo a figura 4.18 que representa a comparação entre a VEEG e a VHEG é possível perceber também um aumento nos espaçamentos na VHEG. Na micrografia (b)

referente a VHFG nota-se também a presença de partes sólidas que denotam pequenas protuberâncias na superfície do mineral. Estes sólidos podem ser atribuídos ao material hidrofobizante que neste caso foi derivado de silício.

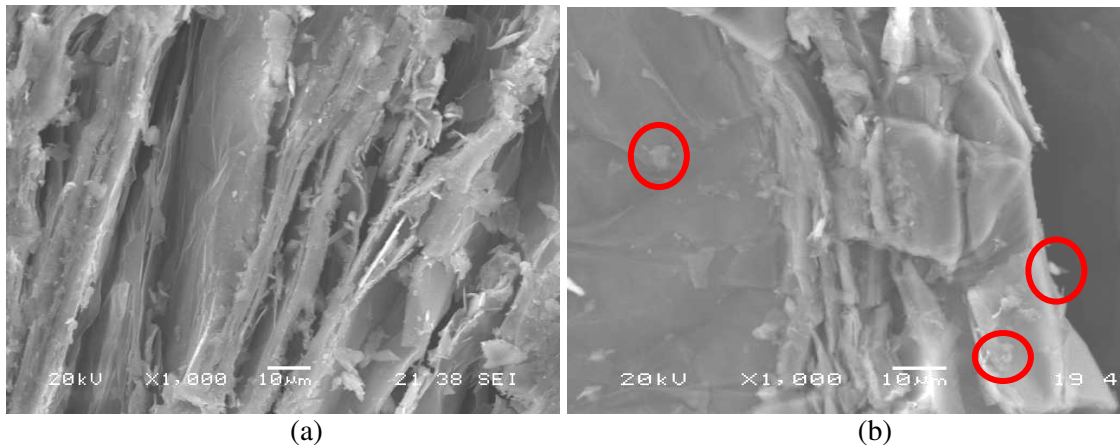


Figura 4.18. Fotomicrografias da amostra de vermiculita fina de Goiás com aumento de 1000 vezes (a) expandida, (b) hidrofobizada.

Na figura 4.19 (a) referente a VEMG nota-se algumas placas sobre a superfície do mineral possivelmente devido a um comportamento mais friável e a um nível mais elevado de geração de finos. Porém, na figura (b) referente a VHMG é possível observar a presença de partes sólidas que são atribuídas ao reagente de hidrofobização.

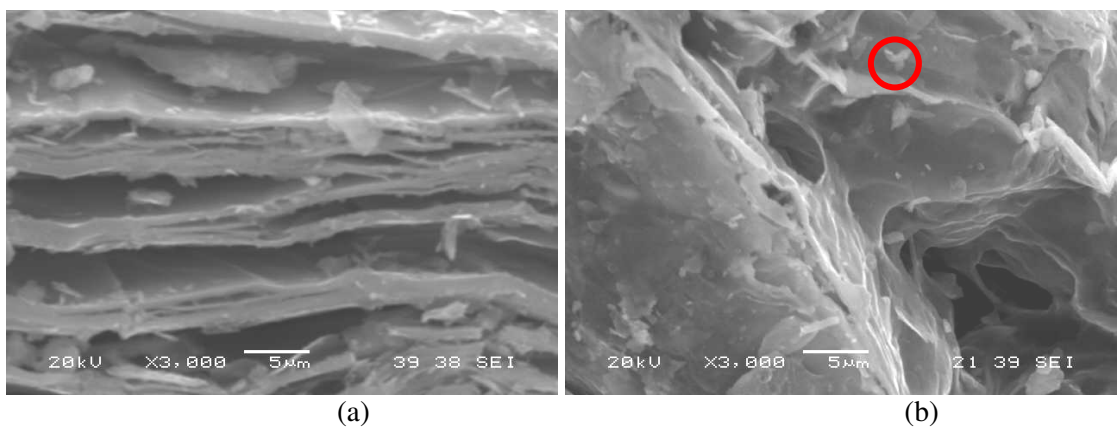


Figura 4.19. Fotomicrografias da amostra de vermiculita micro de Goiás com aumento de 3000 vezes (a) expandida, (b) hidrofobizada.

4.2.7.3. Carvão Ativado

A figura 4.20 representa a fotomicrofotografia da amostra de carvão ativado com um aumento de 1000x.

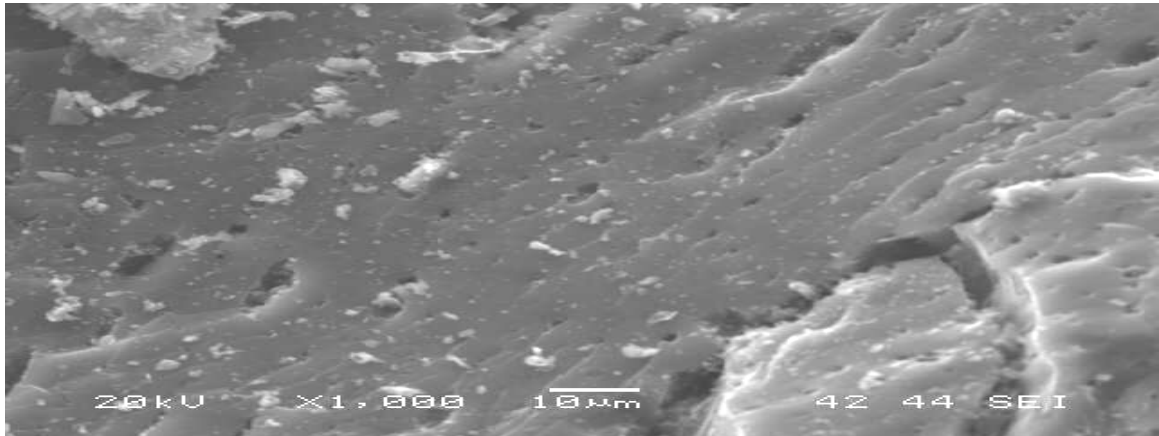


Figura 4.20. Fotomicrografia da amostra de carvão ativado com aumento de 1000 vezes.

É possível notar nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentadas acima a diferença que existe entre os “poros” referentes ao mineral vermiculita, tanto expandido quanto hidrofobizado, e os poros do carvão ativado. Pela figura 4.20, é possível ver que existem poros muito pequenos no carvão ativado, sua estrutura é plana, com a presença de poros de diferentes tamanhos. Nas figuras que ilustram o mineral vermiculita, é possível ver que neste mineral os “poros” são aberturas referentes às placas do mineral após a expansão. Em todas as figuras que ilustram o mineral vermiculita é possível notar que os “poros” ou as aberturas entre as camadas do mineral vermiculita hidrofobizado é maior que os “poros” ou aberturas do mineral somente expandido independente da sua origem ou granulometria.

4.3. TESTES DE ADSORÇÃO

Todos os testes de adsorção foram realizados em triplicata, e com os dados obtidos foi aplicado o teste Q para rejeição de dados utilizando 95% de confiança. O teste Q é uma ferramenta estatística utilizada para descartar ou conservar dados que não apresentam uma certa semelhança como os demais dados analisados.

4.3.1. Sistema 1: Óleo

Para os testes do **sistema 1: óleo**, foram utilizados os tempos de contato da vermiculita com o ácido oléico iguais a 0,2; 0,3; 1; 5; 30 e 120 minutos. E o tempo para escoamento (repouso) do ácido oléico foi de 5, 30 e 60 minutos. O tempo de escoamento representa um tempo para que ocorra o escoamento do excesso de ácido oléico que possa estar sobre a vermiculita ou sobre a tela. Para a realização dos testes de adsorção deste sistema foi utilizado 0,500g de adsorvente.

4.3.1.1. Cinética: Vermiculita Fina Piauí

A tabela 4.12 apresenta a quantidade de ácido oléico adsorvido por 1,00g de VEFP e VHFP em diferentes tempos de repouso e de contato. E a figura 4.21 ilustra graficamente os dados da tabela 4.12.

Tabela 4.12. Quantidade de ácido oléico adsorvido em função do tempo para a vermiculita fina do Piauí

Tempo de contato (min.)	Tempo de repouso					
	5 min.	30 min.	60 min.	5 min.	30 min.	60 min.
0,2	2,704	2,571	2,666	2,408	2,560	3,226
0,3	3,219	3,315	3,266	3,305	3,186	3,640
1,0	4,131	4,286	4,163	3,592	3,545	3,656
5,0	4,611	4,344	4,341	3,677	3,725	3,677
30,0	4,957	4,618	4,494	3,771	3,746	3,739
120,0	5,429	5,119	5,182	3,868	3,928	3,871
VHFP - AO adsorvido g/g			VEFP - AO adsorvido g/g			

A tabela 4.12 faz uma comparação entre a VEFP e a VHFP com relação à quantidade de ácido oléico adsorvido em diferentes tempos de contato e repouso. Para a amostra de VEFP percebe-se que se atinge rapidamente o equilíbrio de adsorção com a variação do tempo de contato entre a vermiculita e o ácido oléico. Para os três tempos de repouso a partir de 0,3 minutos de contato entre vermiculita e ácido oléico não ocorre

um aumento significativo da quantidade máxima adsorvida. À partir de 0,3 minutos de contato observa-se um aumento de adsorção de 19% para VEFP em 30 minutos de repouso e 41% para VHFP em 5 minutos de repouso.

A VEFP apresenta um aumento de 37% na quantidade de ácido oléico adsorvido em 5 minutos de repouso e um aumento de 16% em 60 minutos de repouso. Já a VHFP apresenta um crescimento contínuo da quantidade de ácido oléico adsorvido com o aumento do tempo de contato. Este aumento da quantidade de ácido oléico adsorvida atinge o máximo de 50% em 5 minutos e em 30 minutos de repouso e 48% em 60 minutos de repouso.

Esta diferença no comportamento das amostras de vermiculita citadas pode ser explicada da seguinte forma: como foi mostrado pelas micrografias apresentadas nas figuras 4.17(a), a VEFP possui aberturas entre suas camadas, sendo estas aberturas às vezes largas, mas também podendo ser muito estreitas, ou seja, elas não se apresentam uniformes, dificultando dessa forma a entrada do ácido oléico no seu interior. A VHFP além de possuir as aberturas não uniformes ainda possui os sítios provenientes do agente hidrofobizante. Estes sítios são responsáveis pela adsorção imediata por se encontrar na superfície do mineral, mas também são responsáveis pela adsorção lenta, pois estes sítios podem estar localizados entre as aberturas das camadas formando filamento entre as intercamadas dificultando ainda mais a entrada do ácido oléico nas aberturas. Outra justificativa para a melhor capacidade de adsorção da VHFP neste estudo é a maior superfície específica deste material quando comparado a VEFP.

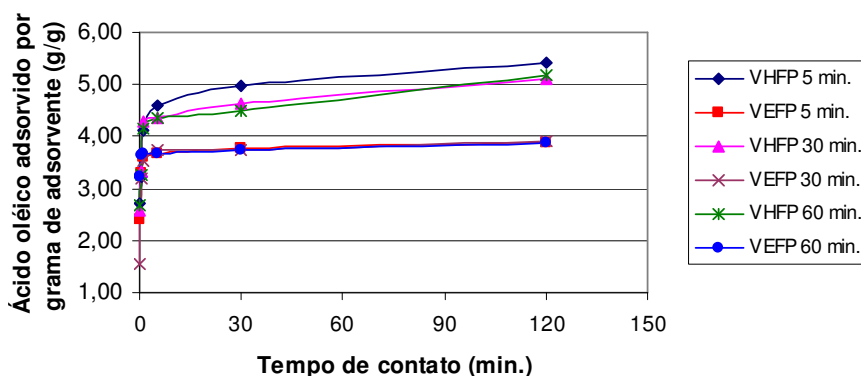


Figura 4.21. Comportamento da vermiculita fina do Piauí quando em contato direto com ácido oléico.

4.3.1.2. Cinética: Vermiculita Fina Goiás

A tabela 4.13 apresenta os valores da quantidade de ácido oléico adsorvido por 1,00g de VEFG e VHFG e a figura 4.22 mostra a representação destes valores no gráfico.

Tabela 4.13. Quantidade de ácido oléico adsorvido em função do tempo para a vermiculita fina de Goiás

Tempo de contato (min.)	Tempo de repouso					
	5 min.	30 min.	60 min.	5 min.	30 min.	60 min.
0,2	3,441	3,505	3,429	3,293	3,341	2,822
0,3	3,751	3,594	3,533	3,402	3,538	3,184
1,0	3,968	3,732	3,680	3,464	3,567	3,395
5,0	4,040	3,964	3,782	3,615	3,669	3,485
30,0	4,054	4,003	3,873	3,642	3,793	3,495
120,0	4,073	4,026	3,972	3,815	3,930	3,683
VHFG - AO adsorvido g/g			VEFG - AO adsorvido g/g			

Para as amostras de vermiculita originadas de Goiás, não foi possível observar nitidamente um aumento muito grande na quantidade máxima de ácido oléico adsorvido observada para a vermiculita originada do Piauí. Para a amostra de VHFG o aumento na quantidade de ácido oléico adsorvida foi em torno de 15% para os três tempos de repouso. Para a VEFG o mesmo valor de porcentagem de ácido oléico adsorvido, em torno de 15%, foi observado para os tempos de repouso iguais a 5' e 30'. O baixo valor de ácido oléico adsorvido pela VHFG em relação a VHFP pode ser justificado pela menor área superficial desta amostra como mostrado na tabela 4.11. Correlacionando ainda os resultados da tabela 4.11 para VHFG e VEFG, observa-se que a superfície específica da VEFG (4,632 m²/g) é maior que a superfície específica da VHFG (4,187 m²/g), porém o tamanho médio dos poros da VHFG (99,70 Å) é maior que o tamanho médio dos poros da VEFG (94,73Å). Deste modo a maior capacidade de adsorção da VHFG com relação a VEFG se deve não pela superfície específica, mas pelo tamanho

médio dos seus poros, que desta forma proporcionam a entrada do ácido oléico por maiores cavidades.

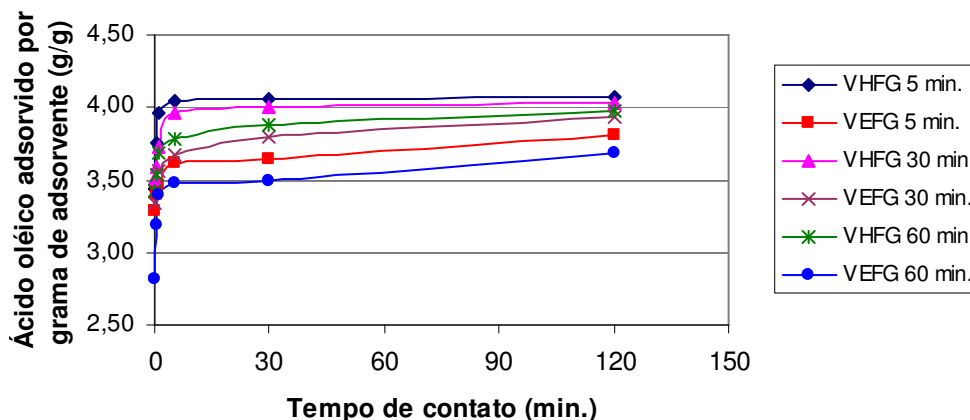


Figura 4.22. Comportamento da vermiculita fina de Goiás quando em contato direto com ácido oléico.

4.3.1.3. Cinética: Vermiculita Micro Goiás

A tabela 4.14 apresenta os valores da quantidade de ácido oléico adsorvido por 1,00g de VEEG e VHFG e a figura 4.23 mostra a representação destes valores no gráfico.

Tabela 4.14. Quantidade de ácido oléico adsorvido em função do tempo para a vermiculita micro de Goiás

Tempo de contato (min.)	Tempo de repouso					
	5 min.	30 min.	60 min.	5 min.	30 min.	60 min.
0,2	2,553	2,494	2,147	2,568	2,484	2,584
0,3	2,657	2,593	2,467	2,704	2,682	2,602
1,0	3,030	2,904	2,507	2,771	2,910	2,776
5,0	3,428	3,203	2,881	2,832	2,923	2,866
30,0	3,462	3,372	3,353	3,047	2,940	2,946
120,0	3,789	3,421	3,554	3,246	3,452	3,309
	VHMG - AO adsorvido g/g			VEMG - AO adsorvido g/g		

Para as amostras de vermiculita micro de Goiás, também não foi possível observar nitidamente a diferença da quantidade máxima de adsorção observada para a vermiculita originada do Piauí. Na VEMG observa-se uma certa saturação da quantidade de ácido oléico adsorvido, o aumento da quantidade de ácido oléico adsorvido não aumenta muito com o aumento do tempo de contato da tela com o ácido oléico. Para a VHMG a quantidade de ácido oléico adsorvido supera a VEMG, mas não é um valor muito superior.

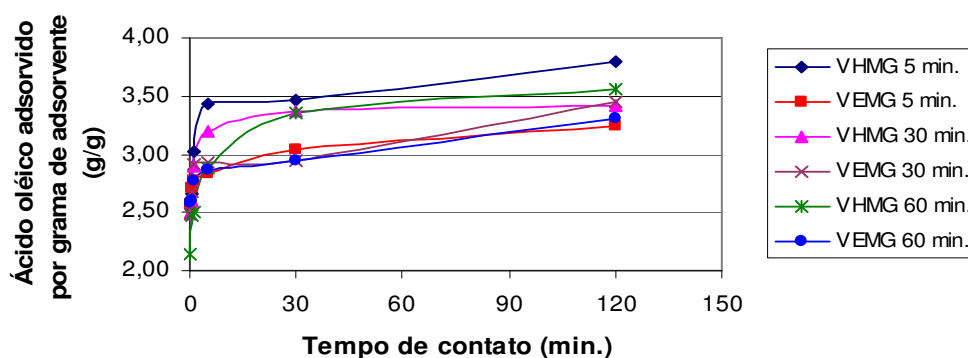


Figura 4.23. Comportamento da vermiculita micro de Goiás quando em contato direto com ácido oléico.

Para os três tipos de vermiculita pode-se perceber uma real diferença entre o material hidrofobizado e o material somente expandido. Em todos os casos, a vermiculita hidrofobizada mostrou uma maior capacidade de adsorção quando comparado com a vermiculita expandida.

Após a confirmação deste fato, comparou-se a capacidade de adsorção das vermiculitas hidrofobizadas com a turfa e o carvão ativado, dois materiais vendidos no mercado como materiais adsorventes.

4.3.1.4. Comparação entre os Adsorventes: 5 minutos de repouso

O resultado desse estudo é ilustrado na tabela 4.15.

Tabela 4.15. Quantidade de ácido oléico adsorvida após 5 minutos de repouso

Tempo de contato (min.)	Quantidade adsorvida após 5 min. de repouso				
	VHFP	VHFG	VHMG	Turfa	Carvão
0,2	2,704	3,441	2,553	5,306	0,574
0,3	3,219	3,751	2,657	5,358	0,698
1,0	4,131	3,968	3,030	5,888	0,723
5,0	4,611	4,040	3,428	5,917	0,729
30,0	4,957	4,054	3,462	5,978	0,760
120,0	5,429	4,073	3,789	6,329	0,844

A figura 4.24 ilustra o resultado do estudo da comparação entre os adsorventes, VHFP, VHFG, VHMG, turfa e Carvão ativado após 5 minutos de repouso.

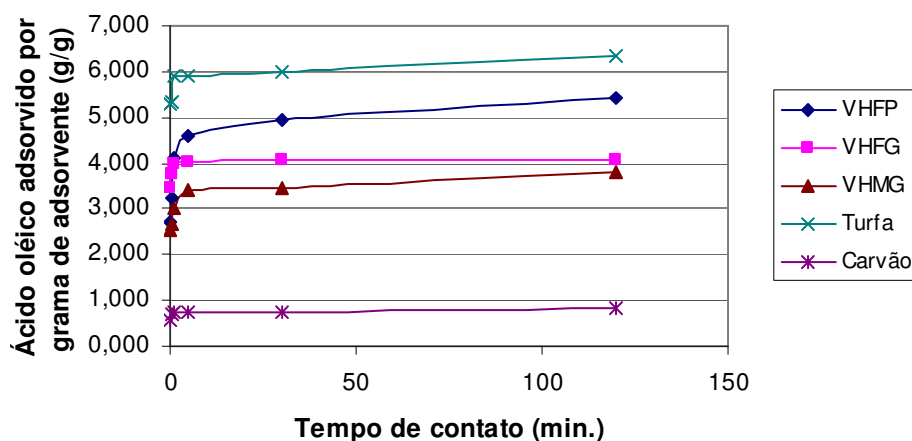


Figura 4.24. Testes de adsorção com tempo de repouso de 5 minutos.

Dentre as vermiculitas estudadas neste caso, a VHFP apresenta uma maior capacidade de adsorção do ácido oléico e a VHMG possui uma menor capacidade de adsorção de ácido oléico sendo esse resultado explicado pelo menor teor de vermiculita presente na amostra denominada micro, como mostrado na tabela 4.4.

4.3.1.5. Comparação entre os Adsorventes: 30 minutos de repouso

A tabela 4.16 apresenta os valores da quantidade de ácido oléico adsorvido por 1,00g de adsorvente após 30 minutos de repouso.

Tabela 4.16. Quantidade de ácido oléico adsorvida após 30 minutos de repouso

Tempo de contato (min.)	Quantidade adsorvida após 30 min. De repouso				
	VHFP	VHFG	VHMG	Turfa	Carvão
0,2	2,571	3,505	2,494	4,837	0,495
0,3	3,315	3,594	2,593	5,052	0,554
1,0	4,286	3,732	2,904	5,503	0,587
5,0	4,344	3,964	3,203	5,568	0,614
30,0	4,618	4,003	3,372	5,572	0,637
120,0	5,119	4,026	3,421	5,587	0,725

A figura 4.25 ilustra a representação dos valores da quantidade de ácido oléico adsorvido por 1,00g de adsorvente após 30 minutos de repouso graficamente.

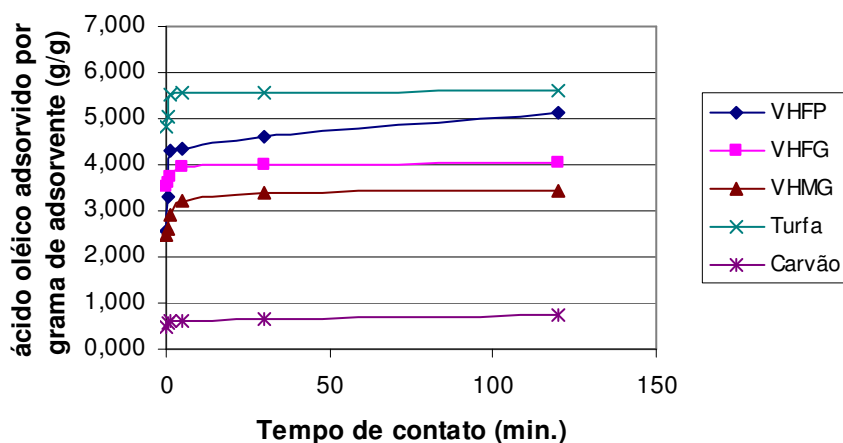


Figura 4.25. Testes de adsorção com tempo de repouso de 30 minutos.

A VHMG possui o mesmo comportamento para um tempo de repouso de 30 minutos, ela apresenta uma menor capacidade de adsorção quando comparada as outras amostras de vermiculita. Observa-se também que a turfa apresenta um desempenho superior às amostras de vermiculita independente da granulometria.

4.3.1.6. Comparação entre os Adsorventes: 60 minutos de repouso

A tabela 4.17 apresenta os valores da quantidade de ácido oléico adsorvido por 1,00g de adsorvente após 60 minutos de repouso.

Tabela 4.17. Quantidade de ácido oléico adsorvida após 60 minutos de repouso

Tempo de contato (min.)	Quantidade adsorvida após 60 min. de repouso				
	VHFP	VHFG	VHMG	Turfa	Carvão
0,2	2,666	3,429	2,147	4,864	0,630
0,3	3,266	3,533	2,467	5,024	0,670
1,0	4,163	3,680	2,507	5,432	0,678
5,0	4,341	3,782	2,881	5,530	0,712
30,0	4,494	3,873	3,353	5,653	0,715
120,0	5,182	3,972	3,554	5,763	0,742

A figura 4.26 ilustra a representação dos valores da quantidade de ácido oléico adsorvido por 1,00g de adsorvente após 60 minutos de repouso graficamente.

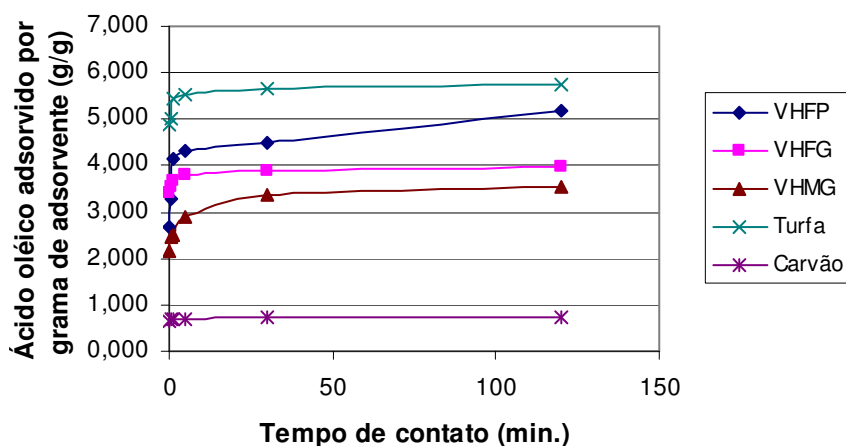


Figura 4.26. Testes de adsorção com tempo de repouso de 60 minutos.

Comparando-se os resultados obtidos nos diferentes tempos de escoamento (repouso), pode-se comprovar a eficiência da vermiculita hidrofóbica, quando comparada ao carvão ativado. Este fato pode ser explicado pelo tipo de carvão ativado

utilizado para se fazer este estudo comparativo. Conforme é mostrado na tabela 4.11, o carvão ativado utilizado possui um grande volume de microporos o que o caracteriza como um material de pouca eficiência para adsorção de líquidos. Este grande volume de microporos enquadra o carvão ativado utilizado como um bom adsorvente de gases.

Dentre as vermiculitas hidrofóbicas utilizadas a que apresentou uma maior capacidade de adsorção de ácido oléico puro foi a VHFP. Isto pode ser explicado pela maior área superficial deste material em relação à VHFG como mostrado na tabela 4.11. Característica que também pode explicar a maior capacidade de adsorção da turfa quando comparada as vermiculitas. A baixa adsorção da VHMG é explicada pelo seu baixo teor de vermiculita comparando-a com as outras vermiculitas de granulometria fina, como demonstrado na tabela 4.4.

4.3.2. Sistema 2: Óleo – Água

Neste sistema avaliou-se a capacidade de adsorção da vermiculita em uma solução de água e ácido oléico.

4.3.2.1. Filtração Simples

Inicialmente os testes foram feitos com filtração simples (filtração sem utilização de altas pressões), porém este processo não proporcionou grandes resultados devido à alta massa de ácido oléico que ficava retido no papel de filtro. Na tabela 4.18 seguem-se os valores de % de ácido oléico adsorvido (% adsorvido), % de ácido oléico retido no balão (% balão), % de ácido oléico retido no papel (% papel) e % de ácido oléico perdido ou não quantificado (% perdido). A média representada na tabela se refere à média total das porcentagens para cada quantidade de vermiculita. Todos estes testes foram feitos inicialmente para a vermiculita fina do Piauí.

Tabela 4.18. Porcentagem de ácido oléico em diferentes etapas de quantificação

Quantidade de Ácido oléico (g)	VHFP 0,250g				VHFP 0,500g			
	% Adsorvido	% Papel	% Balão	% Perdido	% Adsorvido	% Papel	% Balão	% Perdido
0,200	24,6	49,3	5,3	20,8	36,8	50,1	1,8	11,3
0,300	25,7	60,3	2,2	11,8	33,6	63,2	0,7	2,5
0,400	22,6	56,0	0,8	20,7	40,7	55,7	1,0	2,6
0,500	19,1	67,9	1,2	11,8	23,7	68,7	0,3	7,3
1,000	14,4	69,0	0,5	16,0	25,0	69,9	0,1	4,9
Média	21,3	60,5	2,0	16,2	32,0	61,5	0,8	5,7

A representação gráfica dos valores de porcentagem de ácido oléico em diferentes etapas de quantificação se encontra na figura 4.27.

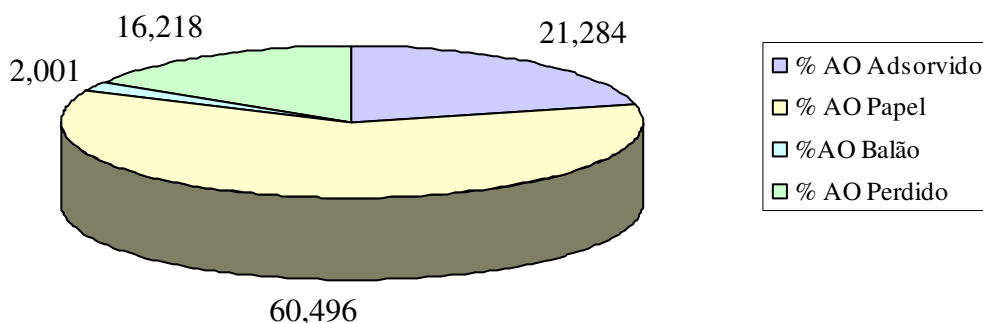


Figura 4.27. Distribuição do ácido oléico nas etapas de quantificação para 0,250g de VHFP em filtração simples.

A figura 4.28 apresenta a representação gráfica dos valores de porcentagem de ácido oléico na quantificação em para 0,500g de VHFP em filtração simples.

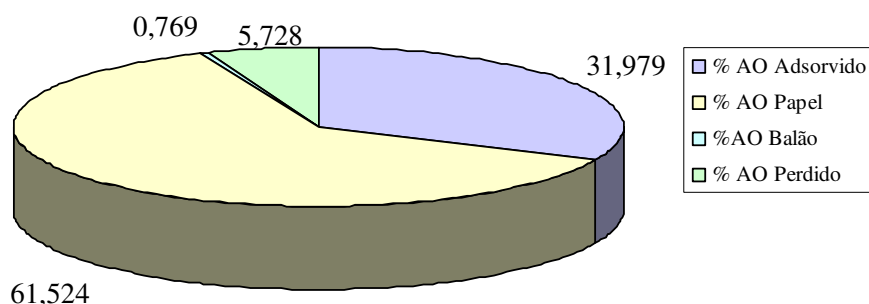


Figura 4.28. Distribuição do ácido oléico nas etapas de quantificação para 0,500g de VHFP em filtração simples.

Pelos resultados apresentados pode-se perceber que existe um aumento na porcentagem de ácido oléico adsorvido quando se comparam as duas quantidades iniciais de vermiculita. Devido a esses resultados os outros testes não foram realizados com 0,250g de vermiculita. A quantidade retida no papel permanece a mesma nos dois testes e a quantidade retida no balão juntamente com a quantidade perdida ou não quantificada se tornam menores quando se utiliza uma maior quantidade de vermiculita.

Com a finalidade de otimizar os testes de adsorção optou-se por utilizar a filtração à vácuo devido a grande quantidade de óleo que ficava retido no papel de filtro dificultando dessa maneira na realização de testes com quantidade de ácido oléico superior a 1,000g. Nos novos testes realizou-se a lavagem das vidrarias com o diclorometano, no momento da extração. Retirando das paredes do erlenmeyer todo excesso de ácido oléico e diminuindo a quantidade do mesmo não quantificada. Os valores referentes a esses testes estão representados na tabela 4.19.

Tabela 4.19. Porcentagem de ácido oléico em diferentes etapas de quantificação após otimização do teste de adsorção

Quantidade de ácido oléico (g)	Vermiculita 0,500g			
	% Adsorvido	% Papel	% Balão	% Perdido
0,200	51,5	20,8	21,4	6,3
0,300	37,6	18,6	42,1	1,7
0,400	59,8	13,9	24,6	1,7
0,500	33,0	16,5	48,5	2,0
1,000	30,7	8,2	60,6	0,5
Média	45,488	17,436	34,157	2,919

A figura 4.29 apresenta a representação gráfica dos valores de porcentagem de ácido oléico na quantificação em para 0,500g de VHFP em filtração a vácuo.

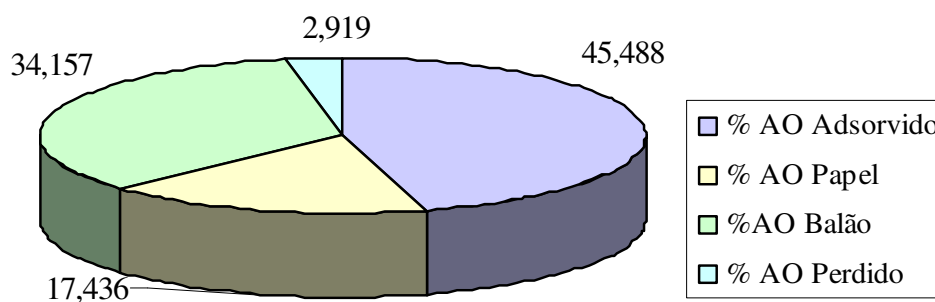


Figura 4.29. Distribuição do ácido oléico nas etapas de quantificação para 0,500g de VHFP em filtração a vácuo.

Após obtenção destes resultados, nos quais o valor de perda de ácido oléico se encontrava abaixo de 5%. Foram iniciados os testes referentes as melhores condições de adsorção para vermiculita hidrofóbica.

4.3.2.2. Cinética da reação de adsorção do sistema 2: óleo-água

Um estudo cinético da reação de adsorção foi realizado para se estabelecer a melhor condição de adsorção do material. Os testes de cinética foram realizados com a VHFP conforme procedimento descrito no item 3.2.11. Os tempos de contato do sistema com a vermiculita variaram de 1 a 60 minutos. Foram utilizados 0,500g de VHFP e 0,500g de ácido oléico aproximadamente. Todos os testes foram realizados em pH próximo a 4,00 por ser este o valor do pH do sistema após a adição do ácido oléico. Os valores de quantidade adsorvida em função do tempo são mostrados na tabela 4.20.

Tabela 4.20. Valores de quantidade de ácido oléico adsorvido em função do tempo

VHFP (0,500g)		
Tempo (min.)	Q _{0,5} (g)	(%)
1	0,315	61,9
5	0,277	54,9
10	0,286	56,9
15	0,281	55,0
20	0,304	60,1
25	0,298	59,3
35	0,299	59,5
60	0,235	46,8

% = Porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente; Q_{0,5} = Quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

A figura 4.30 ilustra os pontos referentes ao teste de cinética para o sistema 2 óleo-água.

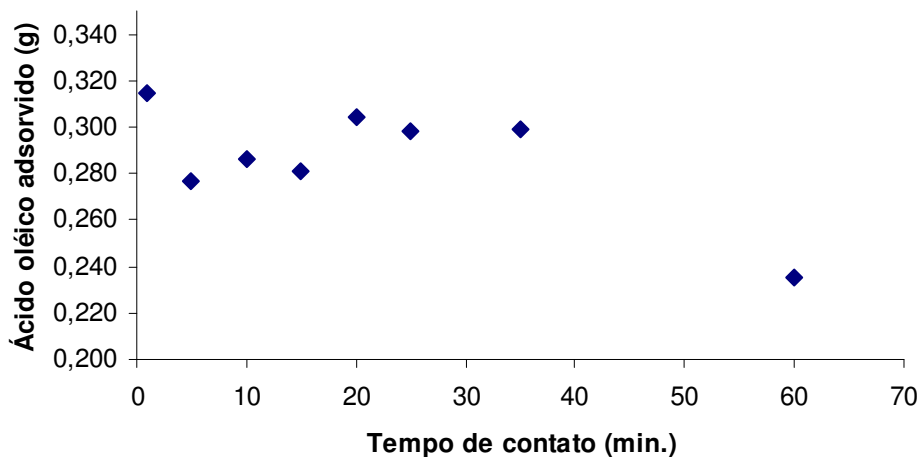


Figura 4.30. Teste de cinética.

Os resultados ilustrados na figura 4.30 mostram uma certa tendência da quantidade de ácido oléico adsorvido ao equilíbrio até o tempo de 35 minutos e posteriormente ocorre uma queda da quantidade de ácido oléico adsorvida. Sendo assim optou-se por utilizar o tempo de 20 minutos como sendo o tempo para o contato entre a vermiculita e o sistema óleo-água em agitação. Este tempo também foi imposto como o tempo padronizado para os testes das outras amostras de vermiculita e para o carvão ativado.

4.3.2.3. Variação da Concentração de Ácido Oléico no Sistema 2: óleo-água.

Estes testes foram realizados com as vermiculitas finas de origem do Piauí e de Goiás. Não foi possível realizar estes testes para as vermiculitas micro de Goiás, pois sua granulometria muito fina impediu sua retirada total do erlenmeyer quando se realizava a filtração a vácuo, não sendo efetiva sua recuperação. Os testes de concentração foram realizados a pH 4,00, este valor de pH se refere ao valor atingido pelo sistema apenas com a adição do ácido oléico, esse valor de pH foi obtido após o contato da vermiculita com o ácido oléico.

Nesta etapa do trabalho serão utilizados modelos de adsorção para tratar os resultados obtidos. Foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich, porém o modelo que mais se adequou aos resultados obtidos foi o modelo de Langmuir, que será ilustrado abaixo.

A) Testes Realizados com Vermiculita Fina Piauí

Variando-se a concentração de ácido oléico em água, utilizou-se aproximadamente 0,500g de vermiculita fina do Piauí e um tempo de contato entre vermiculita e sistema de 20 minutos. A tabela 4.21 apresenta os valores da quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente e os valores de concentração no equilíbrio para 0,500g de vermiculita fina Piauí. A figura 4.31 apresenta a representação gráfica dos valores apresentados na tabela 4.21 para VHFP e VEFP.

Tabela 4.21. Valores de Q e C para 0,500g de vermiculita fina do Piauí

VHFP				VEFP			
Q ₁ (g)	Q (g/g)	C (g/L)	(%)	Q ₁ (g)	Q (g/g)	C (g/L)	(%)
0,519	0,566	2,347	54,7	0,522	0,174	4,340	16,9
0,982	0,600	6,803	30,7	1,005	0,240	8,840	12,0
2,023	0,987	15,260	24,7	2,075	0,444	18,525	10,6
4,011	1,530	32,414	19,1	4,014	0,844	35,890	10,6
8,035	1,750	71,538	11,0	8,037	1,300	72,865	8,1

Q₁= Quantidade inicial de ácido oléico; C= Concentração de ácido oléico no equilíbrio; Q= Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente; % =porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

Os valores de porcentagem apresentados na tabela são referentes a porcentagem adsorvida em aproximadamente 0,500g de vermiculita fina do Piauí. É possível perceber nitidamente a diferença entre a porcentagem de ácido oléico adsorvida pela VHFP e a VAFP. Utilizando aproximadamente 0,500g de ácido oléico foi possível ter um aumento de 69% na quantidade adsorvida por grama de VHFP em relação a VAFP.

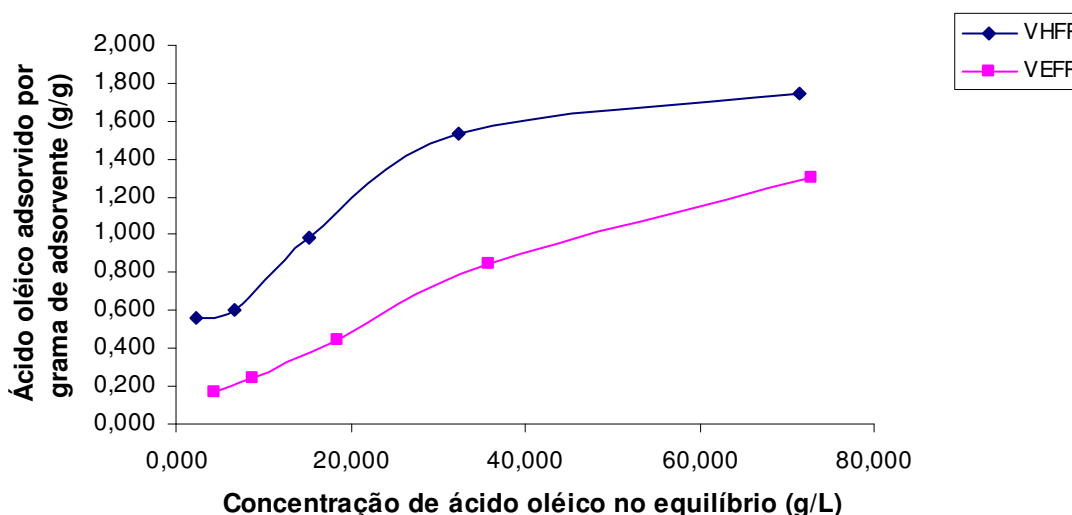


Figura 4.31. Variação da quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de vermiculita fina do Piauí em função da concentração de ácido oléico em água no equilíbrio.

A curva de adsorção da VHFP representada pela figura 4.31 é comum para adsorventes que possuem poros relativamente grandes segundo Orr e Webb (1997). Segundo Ruthven (1984) este comportamento se deve a formação de duas camadas na superfície do adsorvente o qual possui aberturas ou poros muito mais largo que o diâmetro das moléculas a serem adsorvidas. Estas justificativas são pertinentes ao comportamento do adsorvente de estudo porque se trata de um material que não realiza a adsorção devido à presença de poros e sim devido ao espaçamento das placas internas provocado pela expansão a temperaturas elevadas. A tabela 4.22 apresenta os valores de $1/C$ e $1/Q$, utilizados para a obtenção da isoterma de adsorção de Langmuir. $1/C$ representa o inverso da concentração de ácido oléico no equilíbrio e $1/Q$ o inverso da quantidade de ácido oléico adsorvido por 1,000g de adsorvente.

Tabela 4.22. Valores calculados de 1/C e 1/Q para VHFP

C_i (g/L)	C (g/L)	Q (g/g)	1/C (L/g)	1/Q (g/g)
5,193	2,347	0,566	0,426	1,767
9,823	6,803	0,600	0,147	1,667
20,230	15,260	0,987	0,066	1,013
40,114	32,414	1,530	0,031	0,654
80,348	71,538	1,750	0,014	0,571

C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio; Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente; C_i = Concentração inicial de ácido oléico.

A figura 4.32 se refere a representação gráfica da isoterma de adsorção de Languimuir para os valores de 1/C e 1/Q obtido na tabela 4.25.

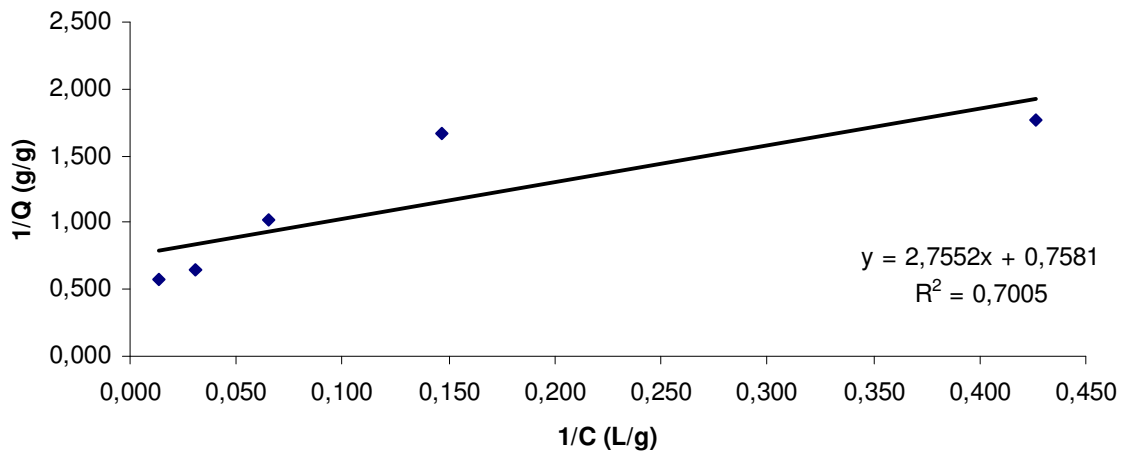


Figura 4.32. Inverso da concentração no equilíbrio de ácido oléico 1/C (L/g) *versus* inverso da quantidade de ácido oléico adsorvida 1/Q (g/g) para VHFP.

Através do gráfico da figura 4.49 obteve-se a seguinte expressão matemática $1/Q = 2,7552(1/C) + 0,7581$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,7005$. O valor 0,7581 representa o inverso da capacidade máxima de adsorção da VHFP com o ácido oléico. Assim a capacidade máxima de adsorção é $1/0,7581 = 1,319$ g de ácido oléico por grama de VHFP.

B) Testes Realizados com Vermiculita Fina Goiás

A tabela 4.23 apresenta os valores da quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente e os valores de concentração no equilíbrio para 0,500g de vermiculita fina Goiás.

Tabela 4.23. Valores de Q e C para 0,500g de vermiculita fina de Goiás

VHFG				VEFG			
Q ₁ (g)	Q (g/g)	C (g/L)	(%)	Q ₁ (g)	Q (g/g)	C (g/L)	(%)
0,505	0,459	2,757	45,4	0,508	0,336	3,400	33,1
1,005	0,851	5,797	42,4	0,991	0,712	6,350	35,9
2,108	0,981	16,173	23,3	2,049	0,806	16,460	19,7
4,124	1,483	33,830	18,0	4,048	1,200	28,650	14,8
8,044	1,913	70,873	11,9	8,003	1,554	72,260	9,7

Q₁= Quantidade inicial de ácido oléico; Q= Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente; C= Concentração de ácido oléico no equilíbrio; % = Porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

Com a utilização de aproximadamente 0,500g de ácido oléico a VHFG adsorve 27% a mais que a VEFG. Os valores de porcentagem apresentados na tabela são referentes a porcentagem adsorvida em 0,500g de vermiculita fina de Goiás. A figura 4.33 apresenta a representação gráfica dos valores apresentados na tabela 4.23 para VHFG e VEFG.

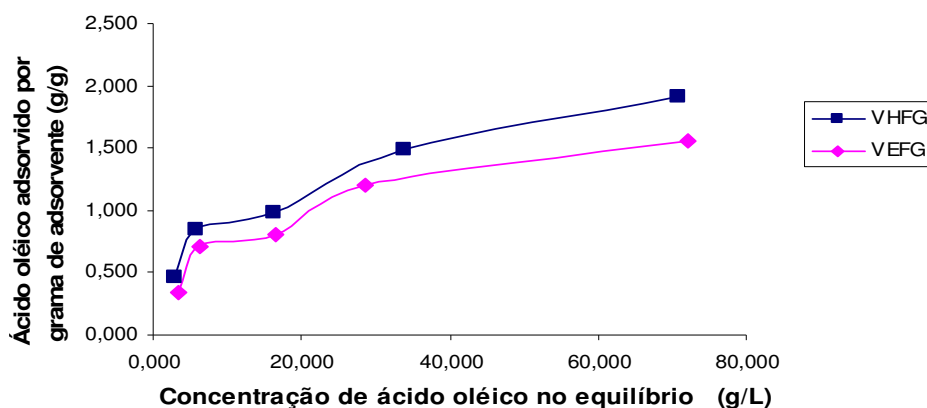


Figura 4.33. Variação da quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de vermiculita fina de Goiás em função da concentração de ácido oléico em água no equilíbrio.

A curva de adsorção revela que o comportamento desse material se assemelha a de materiais com poros relativamente grandes. Fato que pode ser visualizado pelas fotomicrografias obtidas pelo MEV e ilustradas na figura 4.18, onde a vermiculita aparece como um material com aberturas (ou poros) maiores que as apresentadas pelo carvão ativado (WEBB E ORR, 1997). A tabela 4.24 apresenta os valores do inverso da concentração de ácido oléico no equilíbrio para 0,500g de vermiculita fina Goiás e o inverso da quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente.

Tabela 4.24. Valores calculados de $1/C$ e $1/Q$ para 0,500g de VHFG

C_i (g/L)	C (g/L)	Q (g/g)	$1/C$ (L/g)	$1/Q$ (g/g)
5,050	2,757	0,459	0,363	2,180
10,053	5,797	0,851	0,173	1,175
21,080	16,173	0,981	0,062	1,019
41,243	33,830	1,483	0,030	0,674
80,440	70,873	1,913	0,014	0,523

C_i = Concentração inicial de ácido oléico; C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio; Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente.

A figura 4.34 se refere a representação gráfica da isoterma de adsorção de Langmuir para os valores de $1/C$ e $1/Q$ obtido na tabela 4.24.

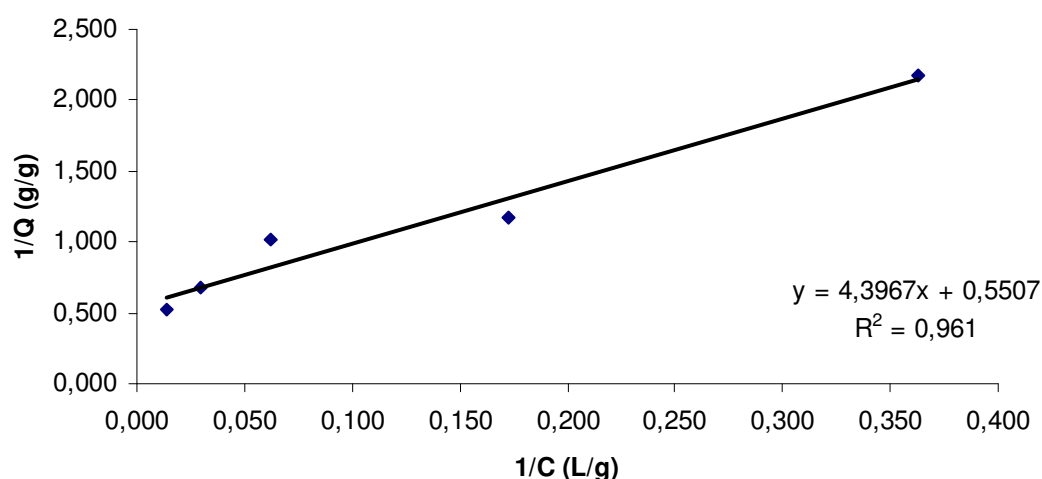


Figura 4.34. Inverso da concentração no equilíbrio de ácido oléico $1/C$ (L/g) versus inverso da quantidade de ácido oléico adsorvida $1/Q$ (g/g) para VHFG.

Através do gráfico da figura 4.34 obteve-se a seguinte expressão matemática $1/Q = 4,3967(1/C) + 0,5507$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,961$. O valor 0,5507 representa o inverso da capacidade máxima de adsorção da VHFG com o ácido oléico. Assim a capacidade máxima de adsorção é $1/0,5507 = 1,816$ g de ácido oléico por grama de VHFG.

A tabela 4.25 apresenta a porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de VHFP e VHFG, variando a quantidade inicial de ácido oléico.

Tabela 4.25. Porcentagem de ácido oléico adsorvido para as mesmas quantidades de adsorventes diferentes

Q_i (g)	% VHFG	% VHFP	$Q_{0,5}$ (g) VHFG	$Q_{0,5}$ (g) VHFP
0,500	45,4	45,8	0,229	0,238
1,000	42,4	30,7	0,426	0,302
2,000	23,3	17,4	0,491	0,351
4,000	18,0	16,1	0,741	0,636
8,000	11,9	8,5	0,957	0,681

Q_i = Quantidade inicial de ácido oléico; % = porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente, $Q_{0,5}$ = quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

A figura 4.35 ilustra os valores apresentados na tabela 4.25.

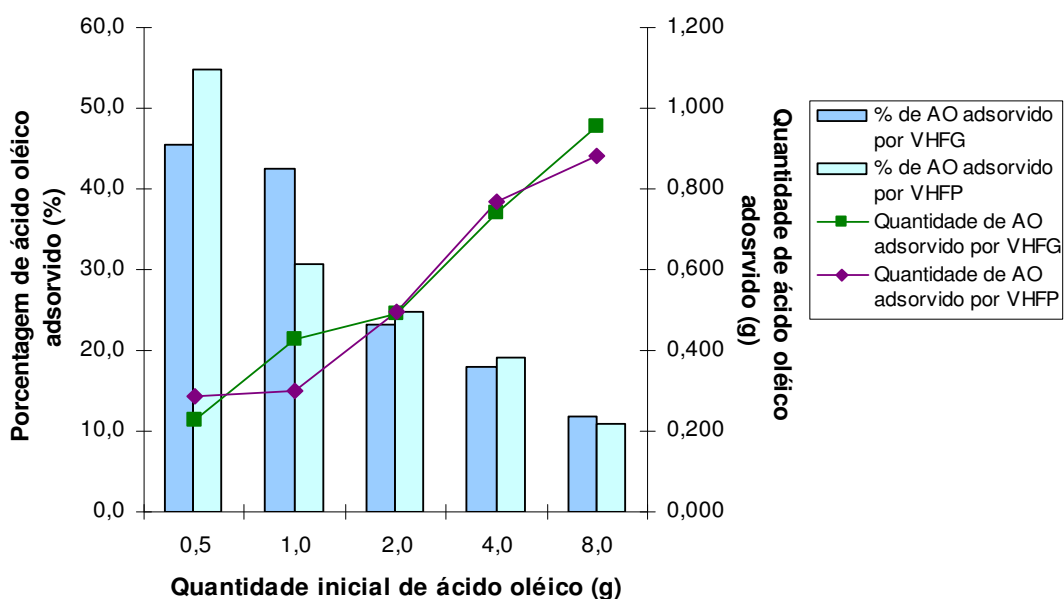


Figura 4.35. Porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de VHFG e VHFP.

Através da figura 4.35 pode-se perceber uma melhor capacidade de adsorção da VHFG em relação à VHFP em termos de porcentagem adsorvida para as quantidades de 1,000g e 8,000g de ácido oléico. Com as outras quantidades de ácido oléico a VHFP apresentou-se mais eficiente, isto pode ser justificado por sua maior área superficial como mostrado na tabela 4.11. A diminuição da porcentagem adsorvida de ácido oléico quando se aumenta a quantidade inicial deste reagente, não significa que houve uma diminuição da capacidade de adsorção isto é comprovado pela curva presente na figura 4.35. Esta diminuição da porcentagem adsorvida ocorre porque os cálculos foram realizados com base na quantidade inicial de ácido oléico sendo desta forma a porcentagem maior para pequenas quantidades de ácido oléico e menor para maiores quantidades de ácido oléico.

A tabela 4.26 apresenta a concentração de ácido oléico no equilíbrio e a quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente para os materiais VHFP, VHFG e carvão ativado.

Tabela 4.26. Quantidade de ácido oléico adsorvido por diferentes adsorventes

VHFP		VHFG		Carvão ativado	
C (g/L)	Q (g/g)	C (g/L)	Q (g/g)	C (g/L)	Q (g/g)
2,347	0,566	2,757	0,459	4,163	0,168
6,803	0,600	5,797	0,851	8,823	0,242
15,260	0,987	16,173	0,981	18,970	0,216
32,414	1,530	33,830	1,483	39,053	0,196
71,538	1,750	70,873	1,913	78,740	0,257

C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio; Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente.

A figura 4.36 apresenta a representação gráfica dos valores da tabela 4.26.

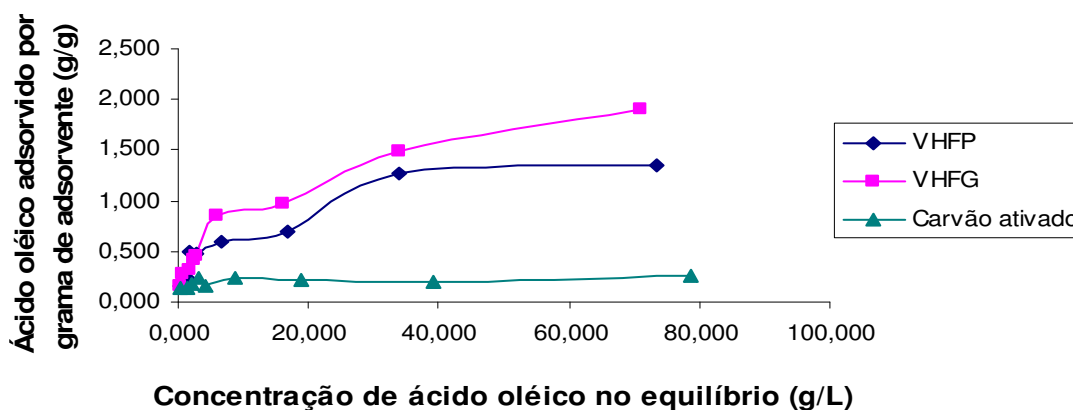


Figura 4.36. Quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de diferentes adsorventes.

Dentre os adsorventes utilizados no estudo de adsorção do **sistema 2: óleo-água** pode-se observar uma proximidade da capacidade de adsorção da VHFP em relação a VHFG. Comparando os resultados da capacidade de adsorção das vermiculitas hidrofóbicas com o carvão ativado nota-se uma baixa adsorção do mesmo por possuir microporos, bem menores e em maiores quantidades que o mineral vermiculita. Característica essa pertencente a adsorventes gasosos segundo Ruthven (1984).

4.3.2.4. Variação do pH

Os testes variando o pH do sistema foram realizados utilizando 4,00g de ácido oléico. Este valor foi estabelecido porque com essa quantidade foi possível atingir um alto valor de adsorção no caso da VHFP e da VHFG como mostrado na figura 4.36; com esse valor de ácido oléico foi possível se aproximar da quantidade máxima adsorvida segundo a isoterma de adsorção de Langmuir para os dois materiais. A tabela 4.27 apresenta os valores da quantidade máxima de ácido oléico adsorvido por 0,500g de vermiculita e carvão ativado bem como as porcentagens adsorvidas de cada material em diferentes valores de pH.

Tabela 4.27. Quantidade de ácido oléico adsorvido por diferentes adsorventes em diferentes valores de pH

VHFG			VHFP			Carvão Ativado		
Q _{0,5} (g)	pH	%	Q _{0,5} (g)	pH	%	Q _{0,5} (g)	pH	%
0,412	2,07	12,7	0,614	2,09	15,3	0,136	2,08	3,4
0,523	4,46	13,1	0,610	4,06	15,2	0,129	4,12	3,2
0,598	7,05	14,9	0,626	7,10	15,6	0,085	7,23	3,0
0,619	8,22	15,5	0,656	8,56	16,4	0,133	8,24	3,3
0,583	10,12	14,6	0,534	10,05	13,3	0,106	10,02	2,6
0,413	12,06	10,3	0,513	12,02	12,8	0,098	12,01	2,5

Q_{0,5} = Quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente; % = porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

Na figura 4.37 tem-se a representação gráfica da quantidade de ácido oléico adsorvido em função da variação do pH do meio reacional.

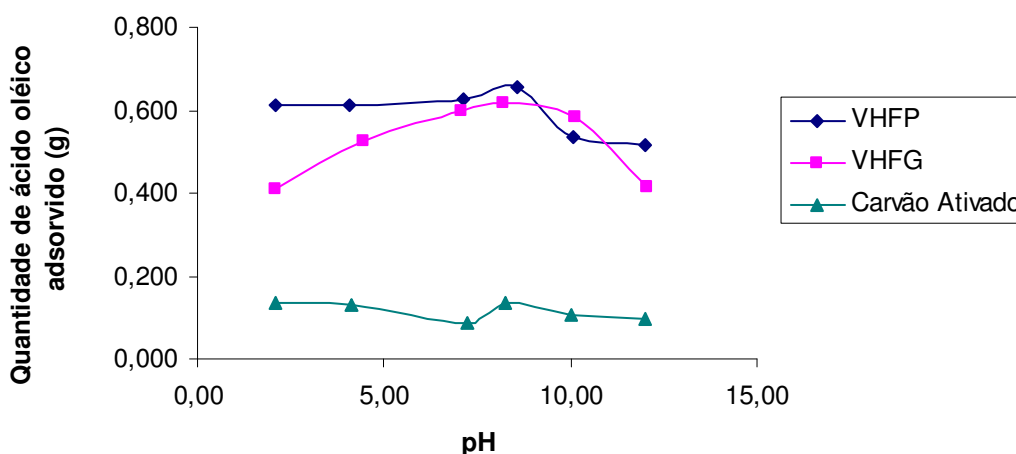


Figura 4.37. Quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de diferentes adsorventes e em diferentes valores de pH.

Os valores de pH foram ajustados com solução de HCl e NaOH nas concentrações de 0,1mol/L, 0,5mol/L, 1,0mol/L, 2,0mol/L . Nesta figura pode-se observar um decréscimo da adsorção de ácido oléico pelas vermiculitas hidrofóbicas quando temos o pH em torno de 10 e 12. Neste sistema o decréscimo de adsorção ocorre porque com o acréscimo de NaOH o ácido oléico sofre ionização no meio aquoso e posteriormente forma um sal. Neste caso o sal produzido não é facilmente solúvel em

água devido sua grande cadeia apolar e se comporta como um sabão de ácido graxo livre impedindo sua adsorção pela vermiculita hidrofóbica. Pode-se concluir que a adsorção máxima ocorre em uma faixa de pH variando entre 7 e 8.

4.3.3. Sistema 3: Emulsão Óleo – Água

Os testes neste sistema exigiram inicialmente uma avaliação da estabilidade da emulsão, neste caso foi necessário realizar testes para estabelecer um tempo para formação de uma emulsão estável. Após este tempo estabelecido realizaram-se testes para averiguar a real estabilidade da emulsão através de medidas de turbidez. Após estes testes foram realizados os testes de cinética, concentração e pH como no **sistema 2: óleo-água**.

4.3.3.1. Estabilidade da Emulsão

Para a realização dos testes de turbidez que indicariam a estabilidade da emulsão foi necessário utilizar a quantidade de 0,250g de ácido oléico. Esta relação fez-se necessária devido ao limite de detecção do aparelho. Para uma quantidade maior de ácido oléico não foi possível realizar a medida de turbidez. A tabela 4.28 apresenta os valores de turbidez da emulsão em diferentes tempos de repouso da emulsão e em diferentes tempos de agitação da emulsão bem como a variação desta turbidez obtida.

Tabela 4.28. Valores de turbidez para diferentes tempos de agitação

Tempo (h)	Turbidez (NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez)					
0,02	237	270	327	393	331	432
1	228	274	328	426	329	435
3	213	244	296	382	328	425
5	204	237	292	372	316	416
6	203	215	274	361	303	420
21	181	147	267	342	300	378
Varição da turbidez (NTU)	56	123	60	51	31	54
Tempo de Agitação (min)	5	10	15	20	25	30

A figura 4.38 apresenta a representação gráfica dos valores de turbidez em função do tempo de repouso para diferentes tempos de agitação para a formação da emulsão.

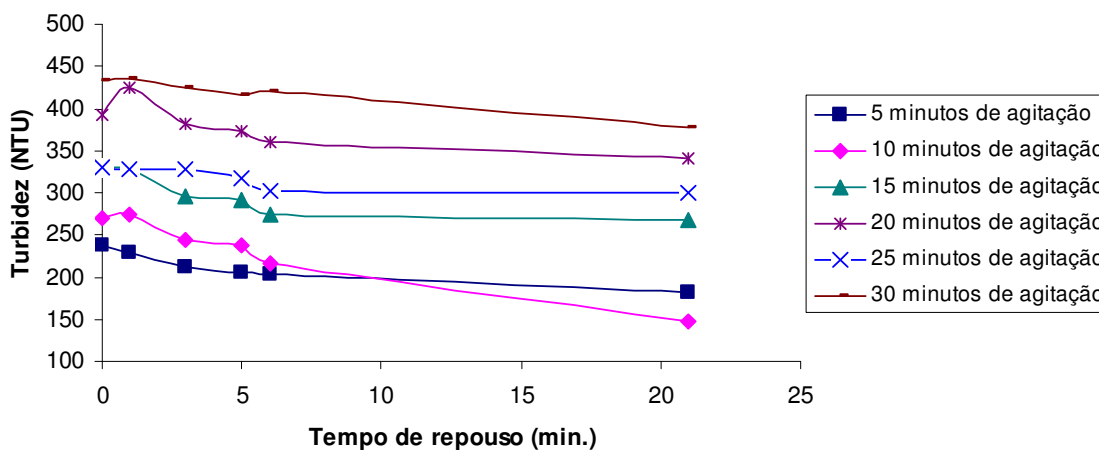


Figura 4.38. Variação da turbidez em função do tempo de repouso para diferentes tempos de agitação.

Os resultados ilustrados na figura 4.38 mostram que em todos os tempos de agitação da emulsão o valor de turbidez medido decresce com o passar do tempo. Porém este decréscimo é menor para 25 minutos de agitação, onde a variação da turbidez foi de 31 NTU indicando que esta emulsão se mostrou mais estável que as outras. Este tempo de agitação foi imposto como o tempo para a realização dos testes com as outras amostras de vermiculita e para o carvão ativado.

4.3.3.2. Cinética da reação de adsorção do sistema 3: emulsão óleo-água

Após a obtenção de uma emulsão estável foi realizado o estudo de cinética para o **Sistema 3: emulsão óleo-água**. Nesta etapa do trabalho os testes de cinética foram realizados com 0,500g de ácido oléico e 0,500g de VHFP. Este material foi usado como sendo o padrão dentre os materiais de estudo por se encontrar em maior quantidade. A tabela 4.29 apresenta da quantidade máxima de adsorção para 0,500g de VHFP e a porcentagem adsorvida em diferentes tempos de contato entre o adsorvente e a emulsão.

Tabela 4.29. Valores do teste para obtenção do tempo de formação de emulsão

VHFP (0,500g)		
Tempo (min.)	Q _{0,5} (g)	%
1	0,156	31,0
5	0,170	33,4
10	0,197	39,7
20	0,254	51,2
60	0,262	51,7
120	0,269	53,4

Q_{0,5} = Quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente; % = porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

A figura 4.39 apresenta a representação gráfica da quantidade de ácido oléico adsorvido em função do tempo de contato entre o adsorvente e a emulsão.

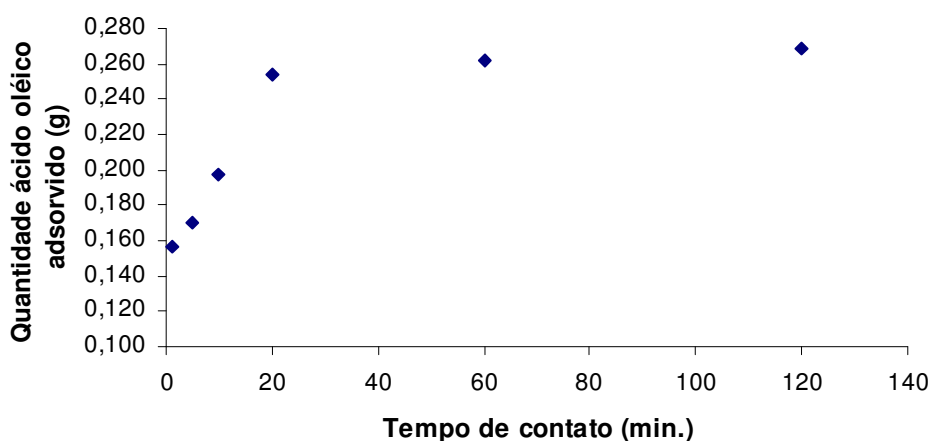


Figura 4.39. Quantidade de ácido oléico adsorvido em função do tempo de contato coma emulsão.

Os resultados ilustrados na figura 4.39 mostram um patamar onde a quantidade de ácido oléico adsorvido não varia muito com o aumento do tempo de contato entre a vermiculita e o **sistema 3: emulsão**. Foi possível notar visualmente que a partir de 30 minutos de contato entre a vermiculita e a água do sistema, a vermiculita apresentava-se com aspecto de molhada e isto impedia uma maior adsorção de ácido oléico pela vermiculita. Desta forma utilizou-se o tempo de 20 minutos para a realização dos testes de adsorção com as outras amostras de vermiculita e para o carvão ativado.

4.3.3.3. Variação da Concentração de ácido oléico no sistema 3: emulsão óleo-água

Os teste de concentração foram realizados em uma faixa de pH em torno de 4,00. Este valor equivale ao pH do sistema após a adição do ácido oléico.

A) Testes realizados com a Vermiculita fina Piauí

A tabela 4.30 apresenta os valores de Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente e Concentração de ácido oléico no equilíbrio para testes realizados com 0,500g de Vermiculita Fina Piauí.

Tabela 4.30. Valores de Q e C para vermiculita fina do Piauí

VHFP				VEFP			
Q _i	Q (g/g)	C (g/L)	(%)	Q _i	Q (g/g)	C (g/L)	(%)
0,504	0,273	3,673	27,2	0,508	0,220	3,970	21,9
1,003	0,468	7,687	23,4	1,005	0,289	8,600	14,4
2,003	0,758	16,233	19,0	2,002	0,390	18,060	9,8
4,006	0,915	35,456	11,5	4,000	0,649	36,710	8,2
8,003	1,154	74,233	7,2	8,002	0,512	77,450	3,2

Q_i = Quantidade inicial de ácido oléico; Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente; C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio; % = Porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

Pelos dados da tabela 4.30 pode-se observar um aumento na quantidade de ácido oléico adsorvido de 29% quando se utiliza aproximadamente 0,500g de oléico. A VHFP é mais eficiente que a VEFP em todas as quantidades de ácido oléico adicionados no meio reacional. Esta maior adsorção da VHFP em relação a VEFP é atribuída a maior área superficial da vermiculita hidrofóbica e pela presença dos agentes hidrofobizantes.

A figura 4.40 ilustra a representação gráfica dos valores apresentados na tabela 4.30.

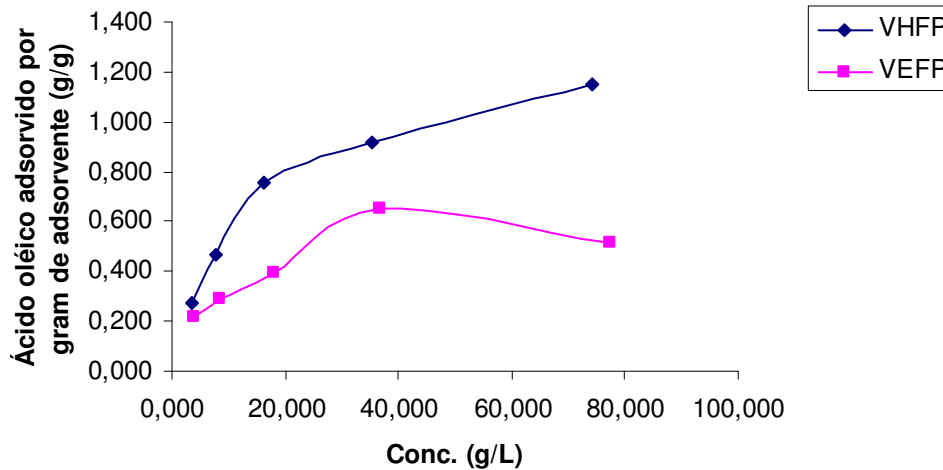


Figura 4.40. Quantidade de ácido oléico adsorvido para vermiculita fina do Piauí.

A tabela 4.31 apresenta os valores do inverso da capacidade máxima de adsorção e o inverso da concentração da emulsão no equilíbrio que são utilizados para a construção da isoterma de adsorção segundo Langmuir.

Tabela 4.31. Valores calculados de $1/C$ e $1/Q$ para 0,500g de VHFP

C_i (g/L)	C (g/L)	Q (g/g)	$1/C$ (L/g)	$1/Q$ (g/g)
5,040	3,673	0,273	0,272	3,663
10,033	7,687	0,468	0,130	2,135
20,030	16,233	0,758	0,062	1,319
40,058	35,456	0,915	0,028	1,093
80,030	74,233	1,154	0,013	0,867

C_i = Concentração inicial de ácido oléico; C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio, Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente.

A figura 4.41 apresenta o gráfico da isoterma de adsorção segundo Langmuir, no qual são representados os valores do inverso da capacidade de adsorção versus o inverso da concentração da emulsão sistema no equilíbrio.

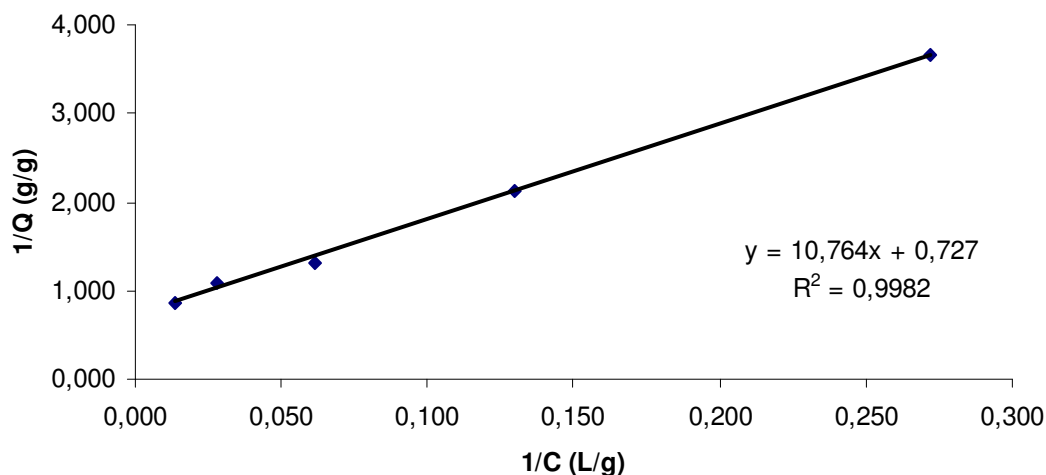


Figura 4.41. Inverso da concentração no equilíbrio de ácido oléico $1/C$ (L/g) versus inverso da quantidade de ácido oléico adsorvida $1/Q$ (g/g) para 0,500g VHFP.

Através do gráfico da figura 4.41 obteve-se a seguinte expressão matemática $1/Q = 10,764(1/C) + 0,727$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9982$. O valor 0,727 representa o inverso da capacidade máxima de adsorção da VHFP com o ácido oléico. Assim a capacidade máxima de adsorção é $1/0,727 = 1,376$ g de ácido oléico por grama de VHFP.

A tabela 4.32 apresenta os valores do inverso da capacidade máxima de adsorção e o inverso da concentração da emulsão no equilíbrio que são utilizados para a construção da isoterma de adsorção segundo Langmuir para 1,000g de VHFP.

Tabela 4.32. Valores calculados de $1/C$ e $1/Q$ para 1,000g de VHFP

C_i (g/L)	C (g/L)	Q (g/g)	$1/C$ (L/g)	$1/Q$ (g/g)
5,027	1,850	0,317	0,541	3,154
10,027	5,720	0,430	0,175	2,327
20,060	14,130	0,591	0,071	1,693
40,017	32,617	0,739	0,031	1,354
80,043	68,603	1,142	0,015	0,875

C_i = Concentração inicial de ácido oléico; C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio, Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente.

A figura 4.42 apresenta o gráfico da isoterma de adsorção segundo Langmuir, no qual são representados os valores do inverso da capacidade de adsorção versus o inverso da concentração da emulsão sistema no equilíbrio para 1,000g de VHFP.

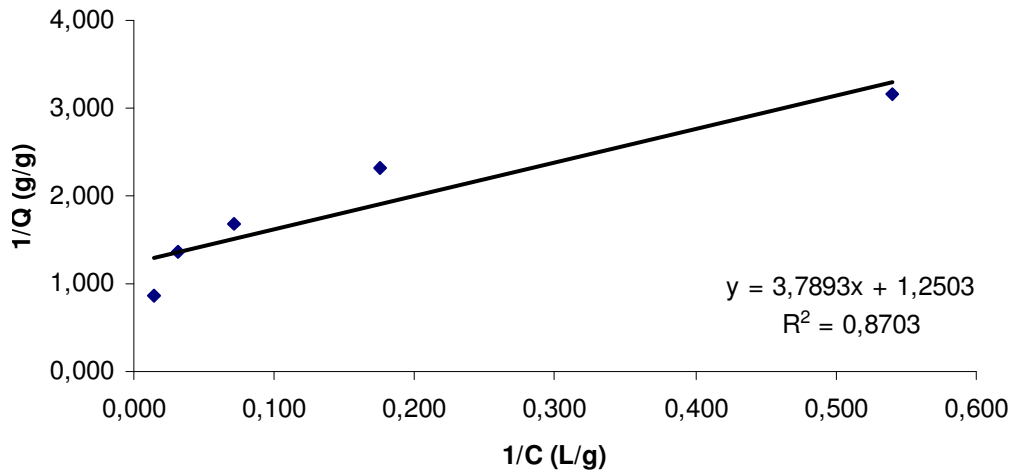


Figura 4.42. Inverso da concentração no equilíbrio de ácido oléico $1/C$ (L/g) *versus* inverso da quantidade de ácido oléico adsorvida $1/Q$ (g/g) para 1,000g VHFP.

Através do gráfico da figura 4.42 obteve-se a seguinte expressão matemática $1/Q = 3,7893(1/C) + 1,2503$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,8703$. O valor 1,2503 representa o inverso da capacidade máxima de adsorção da VHFP com o ácido oléico. Assim a capacidade máxima de adsorção é $1/1,2503 = 0,800$ g de ácido oléico por grama de VHFP.

A tabela 4.33 apresenta os valores do inverso da capacidade máxima de adsorção e o inverso da concentração da emulsão no equilíbrio que são utilizados para a construção da isoterma de adsorção segundo Langmuir para 2,000g de VHFP.

Tabela 4.33. Valores calculados de 1/C e 1/Q para 2,000g de VHFP

C_i (g/L)	C (g/L)	Q (g/g)	1/C (L/g)	1/Q (g/g)
5,057	0,237	0,241	4,225	4,156
10,030	2,137	0,394	0,468	2,537
20,040	11,823	0,411	0,085	2,434
40,060	29,103	0,547	0,034	1,827
80,017	60,210	0,990	0,017	1,010

C_i = Concentração inicial de ácido oléico; C =Concentração de ácido oléico no equilíbrio, Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente.

A figura 4.43 apresenta o gráfico da isoterma de adsorção segundo Langmuir, no qual são representados os valores do inverso da capacidade de adsorção versus o inverso da concentração da emulsão sistema no equilíbrio para 2,000g de VHFP.

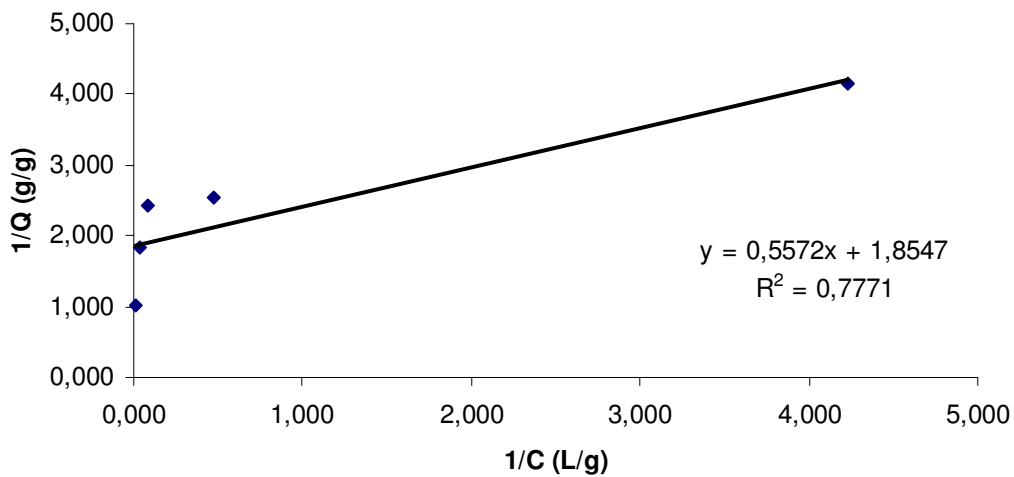


Figura 4.43. Inverso da concentração no equilíbrio de ácido oléico 1/C (L/g) versus inverso da quantidade de ácido oléico adsorvida 1/Q (g/g) para 2,000g VHFP.

Através do gráfico da figura 4.43 obteve-se a seguinte expressão matemática $1/Q = 0,5572(1/C) + 1,8547$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,7771$. O valor 1,8547 representa o inverso da capacidade máxima de adsorção da VHFP com o ácido oléico. Assim a capacidade máxima de adsorção é $1/1,8547 = 0,539$ g de ácido oléico por grama de VHFP.

Tabela 4.34. Relação entre quantidade de VHFP e capacidade máxima de ácido oléico adsorvido

Quantidade de VHFP (g)	Q _M de ácido oléico adsorvido (g)
0,500	0,688
1,000	0,800
2,000	1,078

Q_M = Quantidade máxima

Observa-se que para a VHFP ocorre uma diminuição da capacidade máxima de adsorção quando se aumenta a quantidade de vermiculita na emulsão. Com 0,500g de VHFP foi possível adsorver uma quantidade de ácido oléico superior a 0,500g, e com o aumento da massa de VHFP a capacidade máxima de adsorção foi inferior a massa do adsorvente. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da quantidade de sítios disponíveis para a adsorção com a adição de uma maior quantidade de sólido, sendo que a quantidade de ácido oléico foi a mesma pra as três quantidades de VHFP. Desta forma a quantidade de ácido oléico pode ter sido pouca para ser adsorvida pelo excesso de sítios disponíveis.

B) Teste realizados com vermiculita fina Goiás

A tabela 4.35 apresenta os valores de Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente e Concentração de ácido oléico no equilíbrio para testes realizados com 0,500g de Vermiculita Fina Goiás.

Tabela 4.35. Valores de Q e C para vermiculita fina de Goiás

VHFG				VEFG			
Q _i	Q (g/g)	C (g/L)	(%)	Q _i	Q (g/g)	C (g/L)	(%)
0,504	0,525	2,403	52,3	0,506	0,471	2,700	46,6
1,002	0,699	6,513	35,0	1,002	0,484	7,600	24,2
2,001	0,813	15,917	20,5	2,004	0,660	16,740	16,5
4,006	1,021	34,923	12,8	4,005	0,884	35,610	11,1
8,002	1,384	73,073	8,7	8,001	1,030	75,530	6,5

Q_i = Quantidade inicial de ácido oléico; Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente; C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio; % = Porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

A figura 4.44 ilustra os valores de Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente para testes realizados com 0,500g de Vermiculita Fina Goiás.

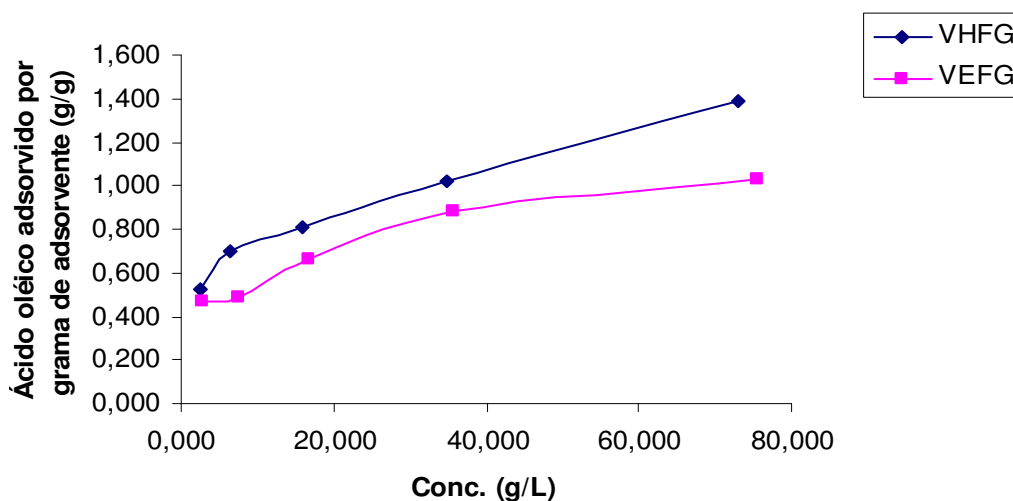


Figura 4.44. Quantidade de ácido oléico adsorvido em vermiculita fina de Goiás.

Analisando as figuras 4.40 e 4.44 notamos que tanto a vermiculita expandida quanto a vermiculita hidrofóbica foram capazes de adsorver ácido oléico da emulsão. E nos dois casos, tanto para vermiculita de Goiás quanto para a vermiculita do Piauí os materiais hidrofobizados mostraram maior eficiência. A baixa capacidade de adsorção da vermiculita expandida comparada com a vermiculita hidrofóbica pode ser explicada pela fácil hidratação da vermiculita expandida, ou seja, quando esse material entra em contato com a água do sistema ele molha mais facilmente que o mineral hidrofobizado. Desta maneira os sítios de adsorção caracterizados pelas aberturas entre as camadas como mostrado no MEV, são obstruídos pela água dificultando a interação do ácido oléico com o mineral expandido. Outra explicação que também se enquadra neste caso de baixa capacidade de adsorção da vermiculita expandida seria a baixa superfície específica dos minerais expandidos quando comparados com o material hidrofóbico como mostrado na tabela 4.11. As isotermas ilustradas nas figuras 4.40 e 4.44 mostram o comportamento de adsorventes com tamanho dos poros não muito maiores que o diâmetro das moléculas do adsorvato. Isto se aplica a este sistema no qual as moléculas de ácido oléico são quebradas para a formação da emulsão.

A tabela 4.36 apresenta os valores do inverso da capacidade máxima de adsorção e o inverso da concentração da emulsão no equilíbrio que são utilizados para a construção da isoterma de adsorção segundo Langmuir para 0,500g de VHFG.

Tabela 4.36. Valores calculados de $1/C$ e $1/Q$ para 0,500g VHFG

C_i (g/L)	C (g/L)	Q (g/g)	$1/C$ (L/g)	$1/Q$ (g/g)
5,040	2,403	0,525	0,416	1,905
10,023	6,513	0,699	0,154	1,430
20,013	15,917	0,813	0,063	1,229
40,057	34,923	1,021	0,029	0,980
80,023	73,073	1,384	0,014	0,722

C_i = Concentração inicial; C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio; Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente.

A figura 4.45 apresenta o gráfico da isoterma de adsorção segundo Langmuir, no qual são representados os valores do inverso da capacidade de adsorção versus o inverso da concentração da emulsão sistema no equilíbrio para 0,500g de VHFG.

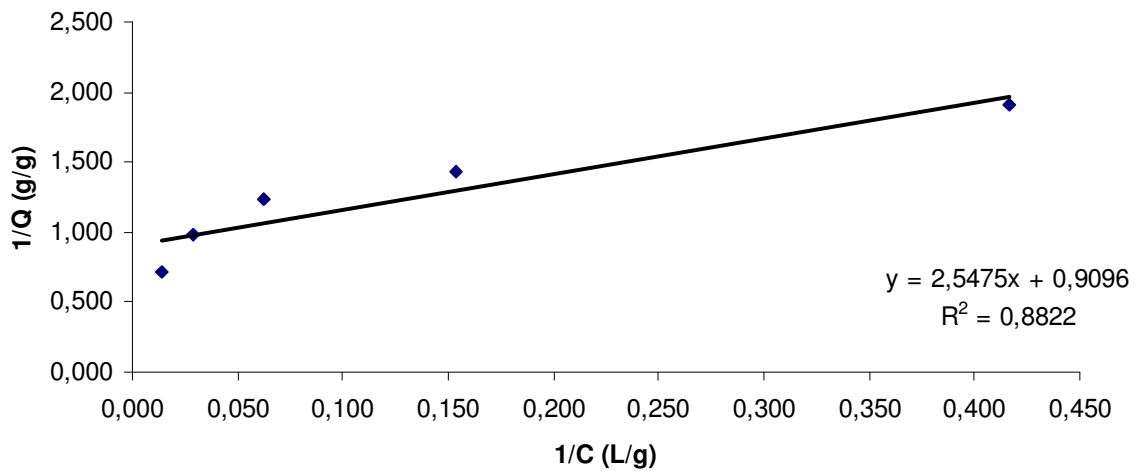


Figura 4.45. Inverso da concentração no equilíbrio de ácido oléico $1/C$ (L/g) versus inverso da quantidade de ácido oléico adsorvida $1/Q$ (g/g) para 0,500g VHFG.

Através do gráfico da figura 4.45 conseguiu-se obter a seguinte expressão matemática $1/Q = 2,5475(1/C) + 0,9096$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,8822$. O valor 0,9096 representa o inverso da capacidade máxima de adsorção da VHFG com

o ácido oléico. Assim a capacidade máxima de adsorção é $1/0,910 = 1,099$ g de ácido oléico por grama de VHFG.

A tabela 4.37 apresenta os valores do inverso da capacidade máxima de adsorção e o inverso da concentração da emulsão no equilíbrio que são utilizados para a construção da isoterma de adsorção segundo Langmuir para 1,000g de VHFG.

Tabela 4.37. Valores calculados de $1/C$ e $1/Q$ para 1,000g VHFG

C_i (g/L)	C (g/L)	Q (g/g)	$1/C$ (L/g)	$1/Q$ (g/g)
5,023	1,217	0,379	0,822	2,637
10,067	3,580	0,646	0,279	1,548
20,010	13,043	0,696	0,077	1,438
40,040	30,997	0,902	0,032	1,109
80,113	67,830	1,226	0,015	0,816

C_i = Concentração inicial; C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio; Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente.

A figura 4.46 apresenta o gráfico da isoterma de adsorção segundo Langmuir, no qual são representados os valores do inverso da capacidade de adsorção versus o inverso da concentração da emulsão sistema no equilíbrio para 1,000g de VHFP.

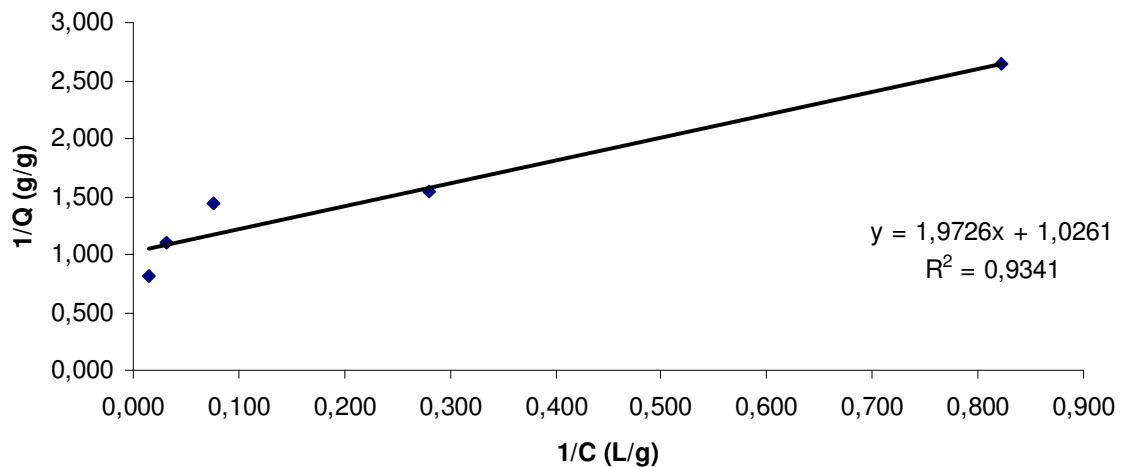


Figura 4.46. Inverso da concentração no equilíbrio de ácido oléico $1/C$ (L/g) versus inverso da quantidade de ácido oléico adsorvida $1/Q$ (g/g) para 1,000g VHFG.

Através do gráfico da figura 4.46 obteve-se a seguinte expressão matemática $1/Q = 1,9726(1/C) + 1,0261$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9341$. O valor 1,0261 representa o inverso da capacidade máxima de adsorção da VHFG com o ácido oléico. Assim a capacidade máxima de adsorção é $1/1,0261 = 0,975$ g de ácido oléico por grama de VHFG.

A tabela 4.38 apresenta os valores do inverso da capacidade máxima de adsorção e o inverso da concentração da emulsão no equilíbrio que são utilizados para a construção da isoterma de adsorção segundo Langmuir para 2,000g de VHFG.

Tabela 4.38. Valores calculados de $1/C$ e $1/Q$ para 2,000g VHFG

C_i (g/L)	C (g/L)	Q (g/g)	$1/C$ (L/g)	$1/Q$ (g/g)
5,047	0,710	0,216	1,408	4,622
10,023	2,390	0,381	0,418	2,622
20,017	7,003	0,650	0,143	1,539
40,057	26,930	0,656	0,037	1,525
80,043	61,867	0,908	0,016	0,101

C_i = Concentração inicial; C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio, Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente.

A figura 4.47 apresenta o gráfico da isoterma de adsorção segundo Langmuir, no qual são representados os valores do inverso da capacidade de adsorção versus o inverso da concentração da emulsão sistema no equilíbrio para 2,000g de VHFP.

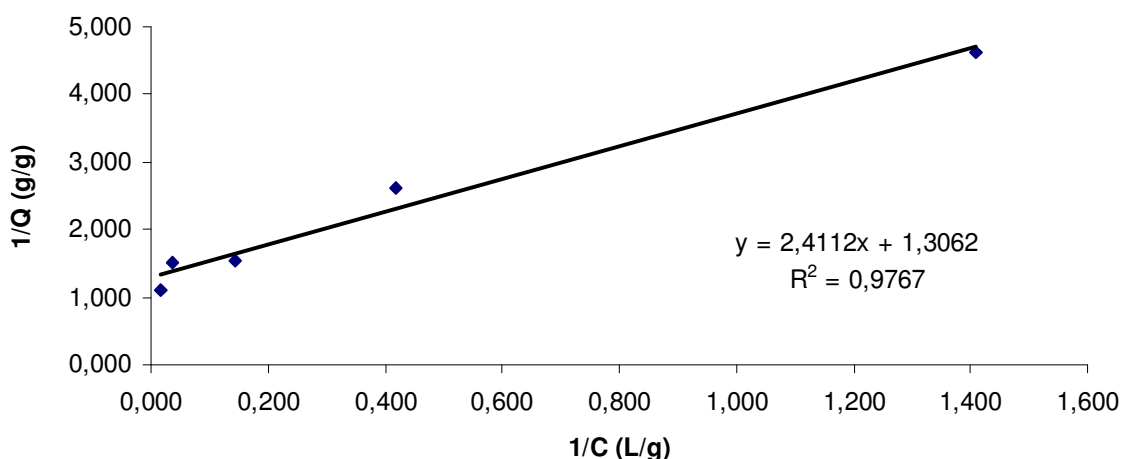


Figura 4.47. Inverso da concentração no equilíbrio de ácido oléico $1/C$ (L/g) versus inverso da quantidade de ácido oléico adsorvida $1/Q$ (g/g) para 2,000g VHFG.

Através do gráfico da figura 4.47 obteve-se a seguinte expressão matemática $1/Q = 2,4112(1/C) + 1,3062$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9767$. O valor 1,3062 representa o inverso da capacidade máxima de adsorção da VHFG com o ácido oléico. Assim a capacidade máxima de adsorção é $1/1,3062 = 0,7656$ g de ácido oléico por grama de VHFG.

A tabela 4.39 apresenta a relação entre quantidade de VHFG e a capacidade máxima de adsorção de ácido oléico em diferentes quantidades de adsorvente.

Tabela 4.39. Relação entre quantidade de VHFG e capacidade máxima de adsorção de ácido oléico

Quantidade de VHFG (g)	Q_M de ácido oléico adsorvido (g)
0,500	0,550
1,000	0,975
2,000	1,531

$Q_M =$ Quantidade Máxima

A VHFG possui o mesmo comportamento da vermiculita hidrofóbica fina do Piauí. Elas diminuem a capacidade máxima de adsorção com o aumento de suas massas. Outros materiais possuem o mesmo comportamento para soluções diferentes como o carvão ativado na remoção de Pb(II) segundo Ayyappan et al. (2004). Após obtenção destes resultados foi escolhida a quantidade de 0,500g de vermiculita hidrofóbica das duas origens para realização dos testes posteriores.

A tabela 4.40 apresenta os valores de porcentagem de ácido oléico adsorvido em VHFG e VHFP.

Tabela 4.40. Porcentagem de ácido oléico adsorvido para vermiculitas de origem diferente

Q_i (g)	% VHFG	% VHFP	$Q_{0,5}$ (g) VHFG	$Q_{0,5}$ (g) VHFP
0,500	52,3	27,2	0,264	0,137
1,000	35,0	23,4	0,351	0,235
2,000	20,5	19,0	0,410	0,380
4,000	12,8	11,5	0,513	0,460
8,000	8,7	7,2	0,695	0,580

$Q_i =$ Quantidade inicial de ácido oléico; % = porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente, $Q =$ quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

A figura 4.48 ilustra graficamente os valores de quantidade inicial de ácido oléico, a porcentagem de ácido oléico adsorvido e a quantidade em massa de ácido oléico adsorvido apresentados na tabela 4.40.

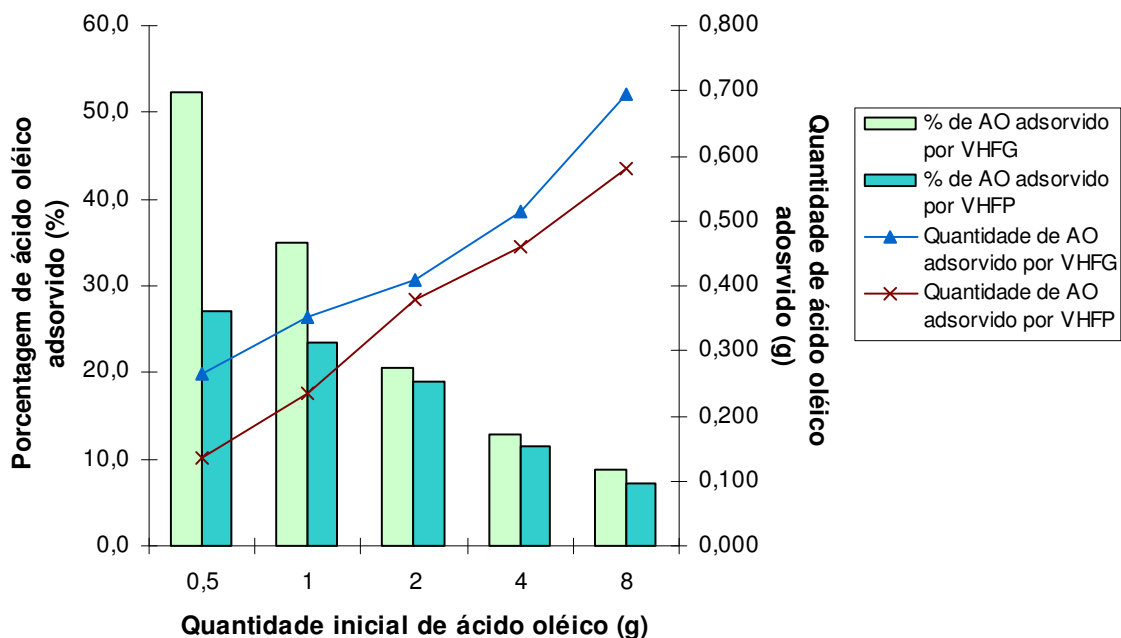


Figura 4.48. Porcentagem de ácido oléico adsorvido para 0,500g de VHFP e VHFG.

Segundo os valores apresentados pela tabela 4.40 e ilustrados na figura 4.48 pode-se notar que para o sistema emulsão óleo água houve uma melhor capacidade de adsorção da vermiculita hidrofóbica de Goiás em relação a vermiculita hidrofóbica do Piauí. E essa diferença se torna mais acentuada quando se utiliza uma menor quantidade de ácido oléico. Observa-se que na figura 4.48 a porcentagem de ácido oléico decresce com o aumento da quantidade inicial de ácido oléico, este decréscimo não indica que houve uma menor adsorção, pois a quantidade de ácido oléico adsorvido aumenta com o aumento da quantidade inicial de ácido oléico no sistema, como ilustram as curvas da quantidade de ácido oléico adsorvido por 0,500g de VHFG e VHFP. O decréscimo da porcentagem de ácido oléico adsorvida diminui porque os cálculos foram feitos proporcionais à quantidade inicial, sendo esse valor variado à medida que se utilizavam diferentes quantidades iniciais de ácido oléico. A tabela 4.41 apresenta os valores de

concentração de ácido oléico no equilíbrio e de quantidade de ácido oléico adsorvido para VHFP, VHFG e carvão ativado.

Tabela 4.41. Comparação de quantidade de ácido oléico adsorvido para diferentes adsorventes

VHFP		VHFG		Carvão ativado	
C (g/L)	Q (g/g)	C (g/L)	Q (g/g)	C (g/L)	Q (g/g)
3,673	0,273	2,403	0,525	3,997	0,200
7,687	0,468	6,513	0,699	9,007	0,204
16,233	0,758	15,917	0,813	19,083	0,195
35,456	0,915	34,923	1,021	38,860	0,232
74,233	1,154	73,073	1,384	78,760	0,251

C = Concentração de ácido oléico no equilíbrio; Q = Quantidade de ácido oléico adsorvido por grama de adsorvente.

A figura 4.49 apresenta a representação gráfica da quantidade de ácido oléico adsorvido *versus* a concentração no equilíbrio para os adsorventes VHFG, VHFP e carvão ativado.

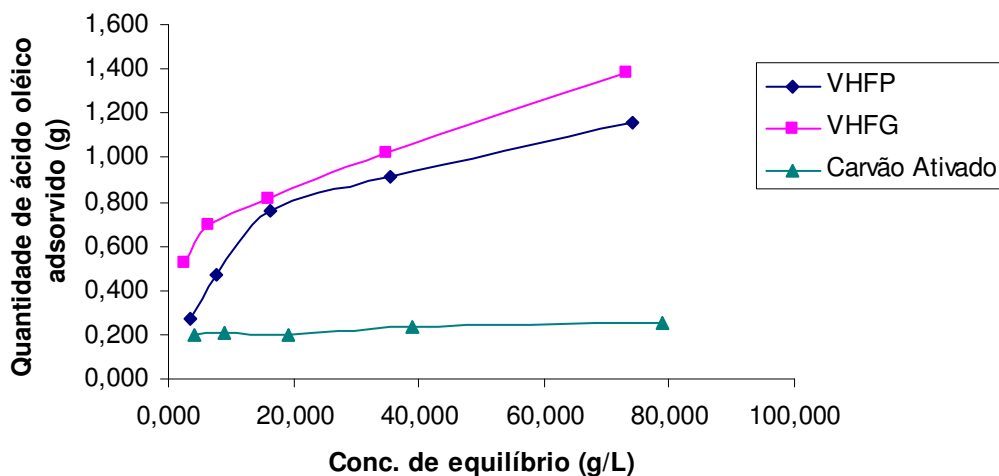


Figura 4.49. Comparação das quantidades de ácido oléico adsorvido em diferentes adsorventes.

Através dos dados da tabela 4.41 representados na figura 4.49 confirmam-se os resultados ilustrados na figura 4.48 indicando a melhor eficiência da VHFG em relação a VHFP. A comparação das vermiculitas hidrofóbicas com o carvão ativado nos indica uma maior capacidade de adsorção destes minerais hidrofobizados em relação ao carvão ativado. A maior capacidade de adsorção dos minerais hidrofobizados em relação ao

carvão ativado pode ser explicada pela análise realizada pelo BET. Como mostrado na tabela 4.11 o diâmetro dos poros para a o mineral hidrofobizado, independente da origem é maior do que o diâmetro dos poros do carvão ativado, proporcionando assim um maior espaço para a penetração do ácido oléico.

4.3.3.4. Variação do pH

Em fase final foram feitos os testes variando o valor de pH para obtermos uma melhor condição para a aplicação da vermiculita hidrofóbica. Estes testes foram realizados com 4,00g de ácido oléico, pois com esse valor foi possível obter bons resultados de adsorção para os dois materiais. A tabela 4.42 apresenta os valores da quantidade de ácido oléico adsorvido bem como a porcentagem de ácido oléico adsorvido pelos adsorventes VHFG, VHFP e carvão ativado em diferentes valores de pH.

Tabela 4.42. Quantidade de ácido oléico adsorvido por diferentes adsorventes em diferentes valores de pH

VHFP			VHFG			Carvão Ativado		
Q _{0,5} (g)	pH	%	Q _{0,5} (g)	pH	%	Q _{0,5} (g)	pH	%
0,624	2,04	15,6	0,853	2,53	21,3	0,118	2,08	2,9
0,488	4,04	12,5	0,776	4,29	19,4	0,107	4,16	2,7
0,689	7,07	17,2	0,857	7,06	21,4	0,111	7,07	2,8
0,512	8,04	12,4	0,736	8,05	18,4	0,090	8,04	2,2
0,040	10,03	1,0	0,058	10,03	1,4	0,043	10,08	1,1
0,026	12,51	0,6	0,037	12,16	0,9	0,045	12,16	1,1

Q_{0,5} = Quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente; % = porcentagem de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

A figura 4.50 apresenta a representação gráfica dos valores de quantidade de ácido oléico adsorvido em função do pH da emulsão.

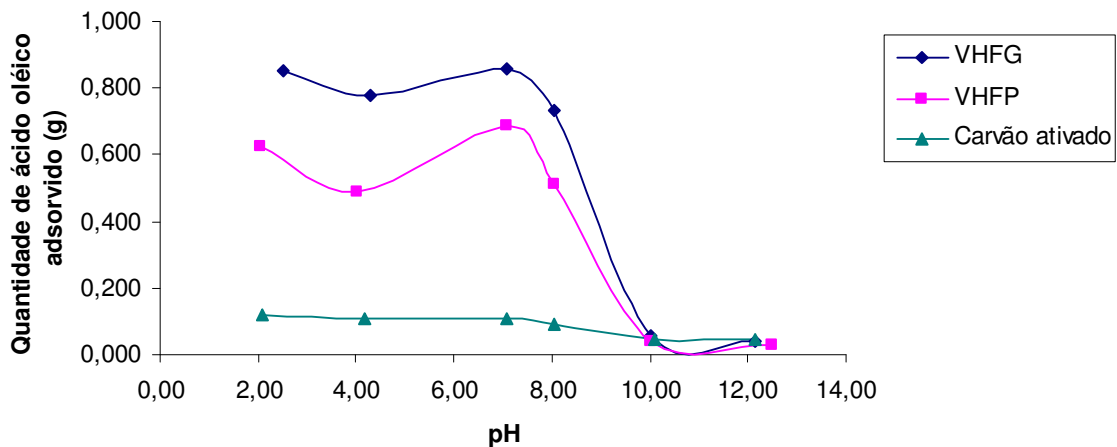


Figura 4.50. Quantidade de ácido oléico adsorvido em diferentes valores de pH e para diferentes adsorventes.

Os valores de pH foram ajustados com solução de HCl e NaOH. Na figura 4.50 pode-se observar uma adsorção próxima a zero de ácido oléico pelas vermiculitas hidrofóbicas quando temos o pH em torno de 10 e 12; isso se deve ao fato de que nesta faixa de pH o ácido oléico se encontra na forma ionizada sendo mais fácil ocorrer à formação do seu sal. Neste caso, como no caso do sistema 2, quando se trabalhou na condição de pH 7,00 observou-se uma maior adsorção para as duas vermiculitas hidrofóbicas.

Como era esperado, antes do pH 7,00 observamos uma certa uniformidade nos valores de ácido oléico adsorvido e após este valor de pH ocorre um decaimento da quantidade de ácido oléico adsorvido. Na faixa de pH abaixo de 7,00, onde se tem uma maior quantidade de íons H_3O^+ , existe entre a vermiculita hidrofobizada e o ácido oléico apenas interações apolares referentes ao material hidrofobizante e a cadeia carbônica do ácido oléico. Na figura 4.51 se ilustra a possível interação que ocorre entre o ácido oléico e o mineral vermiculita, onde a letra S indica os sítios hidrofobizados do mineral.

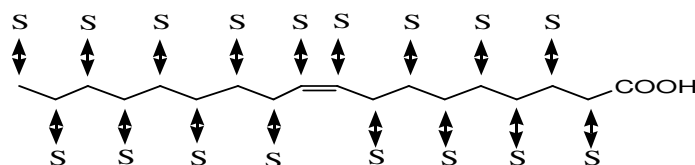
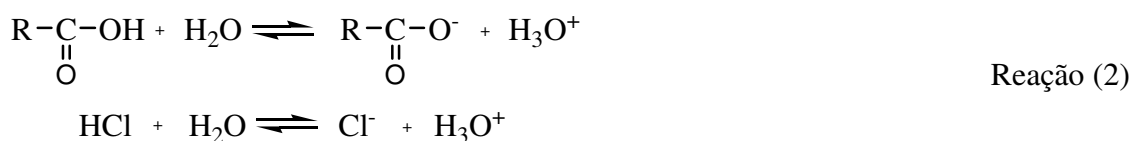
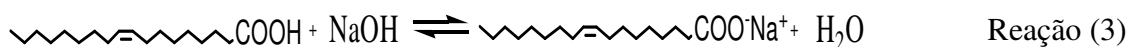


Figura 4.51. Esquema da possível interação entre vermiculita e ácido oléico em pH inferior a 7,00.

Desta maneira os íons H_3O^+ não influenciam positivamente nem negativamente na capacidade de adsorção do mineral vermiculita, ficando esse valor estabilizado até o pH 7,00. A reação que ocorre tanto para o ácido oléico quanto para o ácido clorídrico seria a dissociação dos mesmos em meio aquoso. Porém o ácido oléico se encontra menos deprotonado que o ácido clorídrico. A reação de protonação deste ácido é mostrada a seguir.

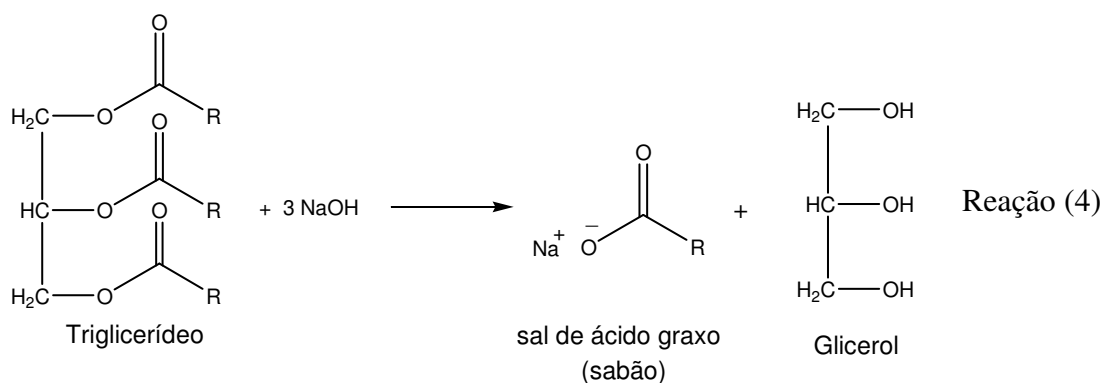


Acima do pH 7,00, onde existe em solução uma maior concentração de íons OH^- e Na^+ , ocorre a formação do sal desse ácido graxo. Neste caso ocorre a reação de um ácido fraco e uma base forte produzindo um sal básico como mostrado na reação a seguir.



Nesta reação também denominada de reação de neutralização, o sal formado é o mesmo reagente produzido pelo processo de saponificação de um triglicerídio que contém o ácido oléico como um de seus ácidos graxos constituintes. Porém, não se pode afirmar que de fato o mecanismo de produção deste possível sabão foi devido à saponificação.

A saponificação é um caso especial de hidrólise, na qual um éster converte-se em um álcool e um sal do ácido correspondente, pela reação com um hidróxido alcalino. A gordura ou o óleo vegetal que contém o triglicerídio é insolúvel ou não miscível na água, por essa razão a reação de saponificação deve ocorrer sob agitação, caso contrário a reação se processará mais lentamente, ficando limitada à interface. A adição do álcali deve ocorrer de forma lenta e homogênea para não haver formação de sabão em pontos específicos, deste modo ocorre uma elevação da velocidade da reação de saponificação, com geração de calor, já que a área de contato é maior (BORSATO, MOREIRA E GALÃO, 2004). A reação que ilustra a saponificação pode ser visualizada a seguir.



Porém, no caso deste estudo temos como reagente um ácido graxo livre e não um triglicerídeo, deste modo a formação do sal do ácido oléico não é denominada saponificação.

A produção do sal à partir do ácido oléico proporcionou uma diminuição da capacidade de adsorção das vermiculitas hidrofóbicas porque diminuiu a quantidade de ácido graxo livre na emulsão.

4.3.3.5. Desestabilização da Emulsão

Depois que se obteve os resultados satisfatórios com relação ao melhor pH de adsorção, procurou-se estudar a capacidade de adsorção da vermiculita em uma emulsão desestabilizada. Isto porque, como a emulsão desestabilizada as moléculas de ácido oléico estariam mais disponíveis para a adsorção do que em uma emulsão estabilizada. Deste modo, segue o estudo de desestabilização da emulsão.

A literatura relata alguns desestabilizadores de eficiência comprovada e de facilidade em aquisição para desestabilização de emulsões. Foram selecionados, para este trabalho, os sais cloreto de cálcio (CaCl_2) segundo Pazos, Rios e Coca (1998); cloreto de tetrametilamônio ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBr}$) segundo Pes e Jansson (1994); e o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) que é um sal amplamente empregado em estações de tratamento de água com a função de coagulante. Os testes de desestabilização foram realizados em pH 6,00 e a concentração dos sais foi de 2% p/v. A tabela 4.43 apresenta os valores de turbidez obtidos quando foi utilizado os desestabilizantes cloreto de cálcio, brometo de tetrametilamônio e sulfato de alumínio em diferentes tempos de repouso da emulsão.

Tabela 4.43. Valores de turbidez para diferentes desestabilizadores

Desestabilizadores	Tempo de medição de turbidez			
	0h	0,5h	1h	24h
CaCl ₂	394	351	329	31
C ₁₆ H ₃₆ NBr	392	353	331	33
Al ₂ (SO ₄) ₃	422	379	359	85

A figura 4.52 apresenta a representação gráfica da turbidez em função do tempo de repouso após a adição dos desestabilizadores.

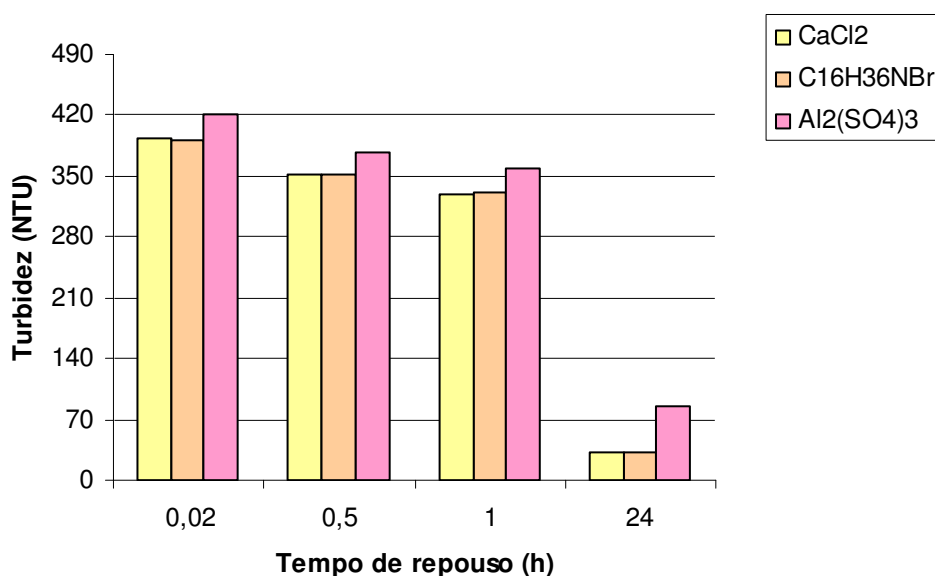


Figura 4.52. Desestabilização da emulsão óleo água utilizando diferentes desestabilizadores.

Dentre os três reagentes utilizados o cloreto de cálcio e o cloreto de tetrametilamônio apresentaram comportamentos semelhantes quanto a turbidez medida após 0,5h, 1h e 24h. Os dois reagentes tiveram a turbidez diminuída com o passar do tempo, indicando que a emulsão estava desestabilizando mais rapidamente do que com a utilização do sulfato de alumínio. Após a obtenção desses resultados utilizamos o reagente de melhor eficiência na desestabilização para realização dos testes de adsorção. O reagente escolhido foi o CaCl₂ e os resultados de adsorção utilizando este desestabilizante são mostrados na tabela 4.44.

Tabela 4.44. Quantidade de ácido oléico adsorvido utilizando CaCl_2 como desestabilizador

Adsorvente	$Q_{0,5}$ (g)	$Q_{0,5}$ (g)
	Após 1h de repouso	Após 24h de repouso
VHFP	0,208	0,221
VHFP branco	0,190	0,163
VHFG	0,206	0,201
VHFG branco	0,176	0,166

$Q_{0,5}$ = Quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de adsorvente.

A figura 4.53 ilustra a quantidade de ácido oléico adsorvido em VHFP e VHFG utilizando CaCl_2 como desestabilizador.

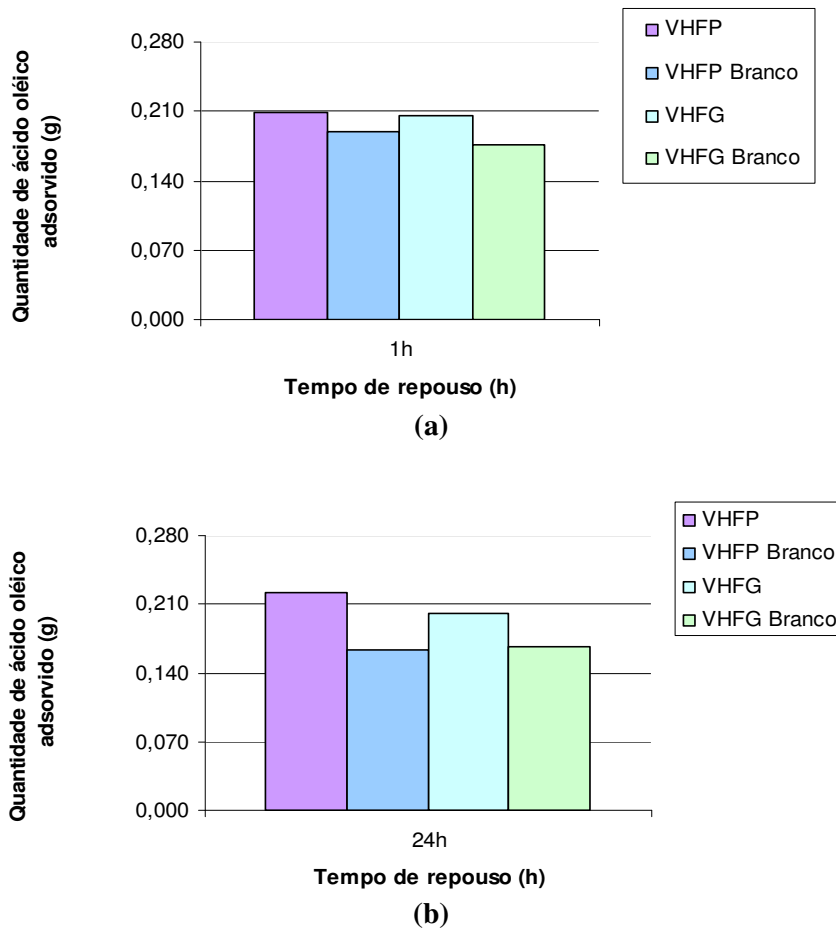


Figura 4.53. Quantidade de ácido oléico adsorvido em VHFP (a) e VHFG (b) utilizando CaCl_2 como desestabilizador.

Através destes resultados descritos acima na tabela 4.44 e na figura 4.53, nota-se que tanto após 1h de repouso quanto após 24h de repouso a emulsão que continha o sal cloreto de cálcio, ou seja, a emulsão desestabilizada apresentou maior quantidade adsorvida de ácido oléico do que a emulsão estável (branco-emulsão sem sal) tanto para a VHFG quanto para a VHFP.

Vale a pena salientar que nos gráficos da figura 4.53 ocorre uma baixa adsorção de ácido oléico após 24h comparando com 1h. Neste caso ocorre uma inversão de quantidade adsorvida, pois se para 24h de repouso obteve-se um decréscimo de turbidez como mostrado na figura 4.52 esperava-se que a adsorção fosse maior, o que não ocorreu. Procurando entender esse comportamento fizemos o mesmo teste para o cloreto de tetrametilamônio, porém para a VHFG, somente para averiguar se o problema seria devido ao sal utilizado. Os resultados são apresentados na tabela 4.45.

Tabela 4.45. Quantidade de ácido oléico adsorvido utilizando $C_{16}H_{36}NBr$ como desestabilizador

Tempo de repouso (h)	$Q_{0,5}$ (g) para VHFG
1	0,212
1 (branco)	0,185
24	0,205
24 (branco)	0,179

$Q_{0,5}$ = Quantidade de ácido oléico adsorvido em 0,500g de VHFG.

A figura 4.54 ilustra a quantidade de ácido oléico adsorvido em VHFG utilizando $C_{16}H_{36}NBr$ como desestabilizador.

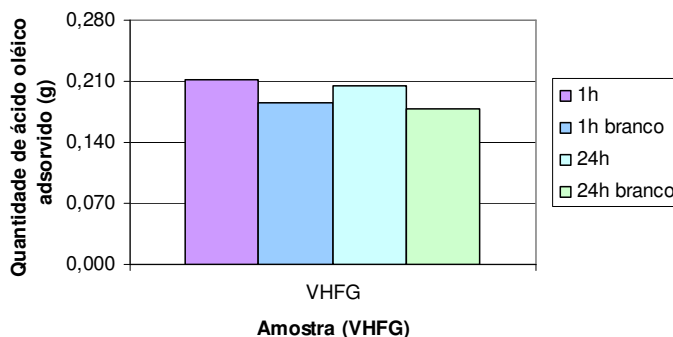


Figura 4.54. Quantidade de ácido oléico adsorvido em VHFG utilizando $C_{16}H_{36}NBr$ como desestabilizador.

O comportamento de adsorção utilizando o sal brometo de tetrametilamônio é o mesmo quando se utiliza o cloreto de cálcio, ou seja, após 24h a quantidade adsorvida se apresenta ligeiramente menor que após 1h de repouso.

4.4. ANÁLISES DE CONFIRMAÇÃO DA ADSORÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO NOS ADSORVENTES UTILIZADOS NO TRABALHO.

4.4.1. Análise de Infravermelho

4.4.1.1. Vermiculitas Hidrofobizadas após Tratamento com Ácido Oléico

As principais bandas de absorção verificadas para o ácido oléico e respectivas atribuições são apresentadas na tabela 4.46.

Tabela 4.46. Dados de espectroscopia no infravermelho obtidos para a amostra de ácido oléico (BASSLER, SILVERSTEIN E MORRILL, 1994)

Numero de onda (cm⁻¹)	Atribuições
1720-1706	Deformação axial de C=O.
3000-2840	Deformação axial do C-H.
3300-2500	Deformação axial de O-H.
1320-1210	Deformação axial de C-O
1440-1395	Deformação angular de O-H
1470-1413	Deformação angular de C-O-H

Os dímeros de ácido carboxílicos produzem uma absorção de deformação axial de O-H intensa e larga na região de 3300-2500 cm⁻¹. Já as bandas mais fracas de deformação axial de C-H, aparecem geralmente superpostas a banda larga do O-H.

Para a deformação axial de C=O a existência de insaturação em conjugação com o grupo carbonila dos ácidos carboxílicos diminui muito pouco a frequência de absorção do monômero e do dímero. Em geral os ácidos insaturados mostram absorção na região de 1710-1680 cm⁻¹.

A figura 4.55 apresenta o espectro na região do infravermelho da amostra de ácido oléico.

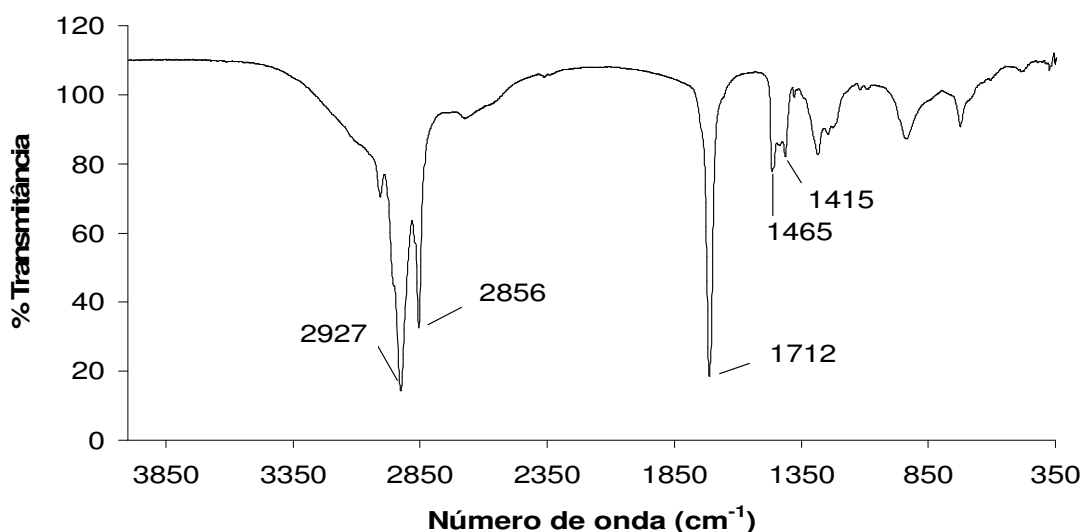


Figura 4.55. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de ácido oléico.

Na figura 4.55 observa-se os picos característicos de ácidos carboxílicos sendo eles: o pico em 2927 cm^{-1} referente a deformação axial C-H; o pico em 2856 cm^{-1} referente a deformação axial O-H; o pico em 1712 cm^{-1} referente a deformação axial de C=O e os picos em 1465 cm^{-1} e 1415 cm^{-1} referentes a deformação angular de C-O-H e O-H respectivamente.

A tabela 4.47 apresenta os dados de espectroscopia no infravermelho obtidos para as amostras de vermiculita após tratamento com ácido oléico.

Tabela 4.47. Dados de espectroscopia no infravermelho obtidos para as amostras de vermiculita após tratamento com ácido oléico.

Numero de onda (cm^{-1})			Atribuições
VHFP	VHFG	VEFP	
1712	1714	1714	Deformação axial de C=O.
2935	2937	2933	Deformação axial do C-H.
2858	2860	2858	Deformação axial de O-H.
1417	1417	1417	Deformação angular de O-H
1467	1467	1465	Deformação angular de C-O-H

A figura 4.56 ilustra o espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VHFP adsorvida com ácido oléico.

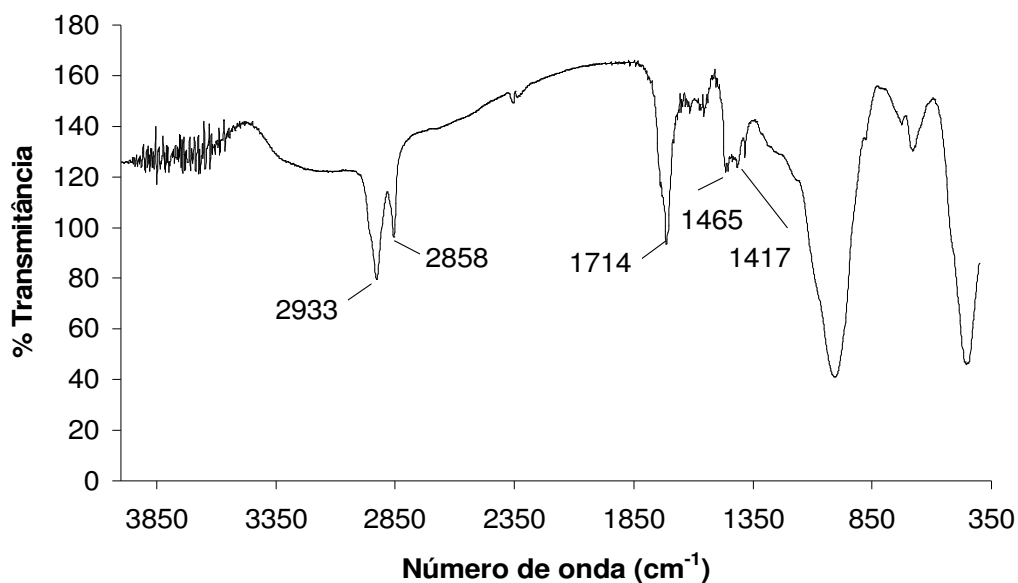


Figura 4.56. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VHFP adsorvida com ácido oléico.

A figura 4.57 ilustra o espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VHFG adsorvida com ácido oléico.

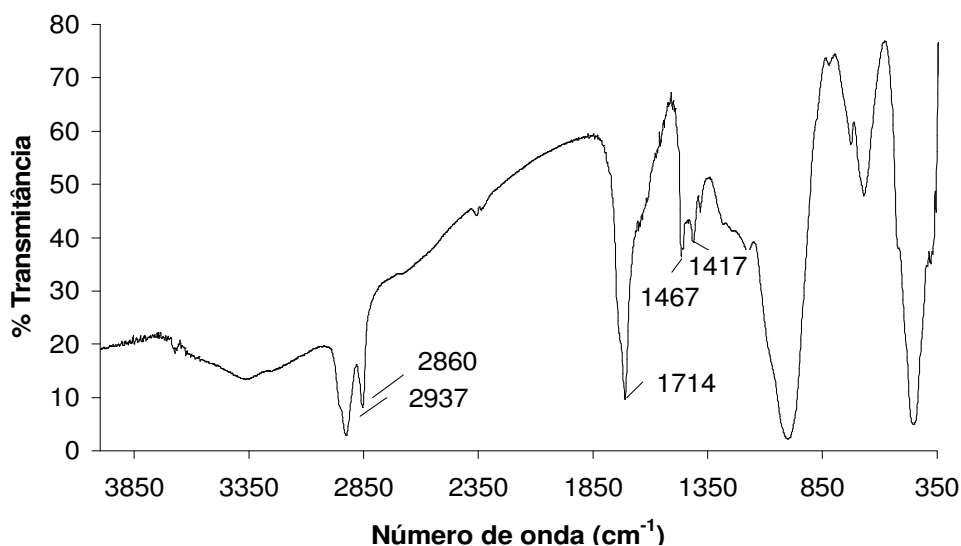


Figura 4.57. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VHFG adsorvida com ácido oléico.

Pelos espectros das figuras 4.56 e 4.57 apresentados anteriormente é possível perceber a presença dos principais picos que identificam a presença de ácido carboxílico, função orgânica referente ao ácido oléico. Este resultado nos comprova a adsorção ocorrida pelo ácido oléico na vermiculitas hidrofobizadas.

4.4.1.2. Vermiculita Expandida após Tratamento com Ácido Oléico

A figura 4.58 ilustra o espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VEFP adsorvida com ácido oléico.

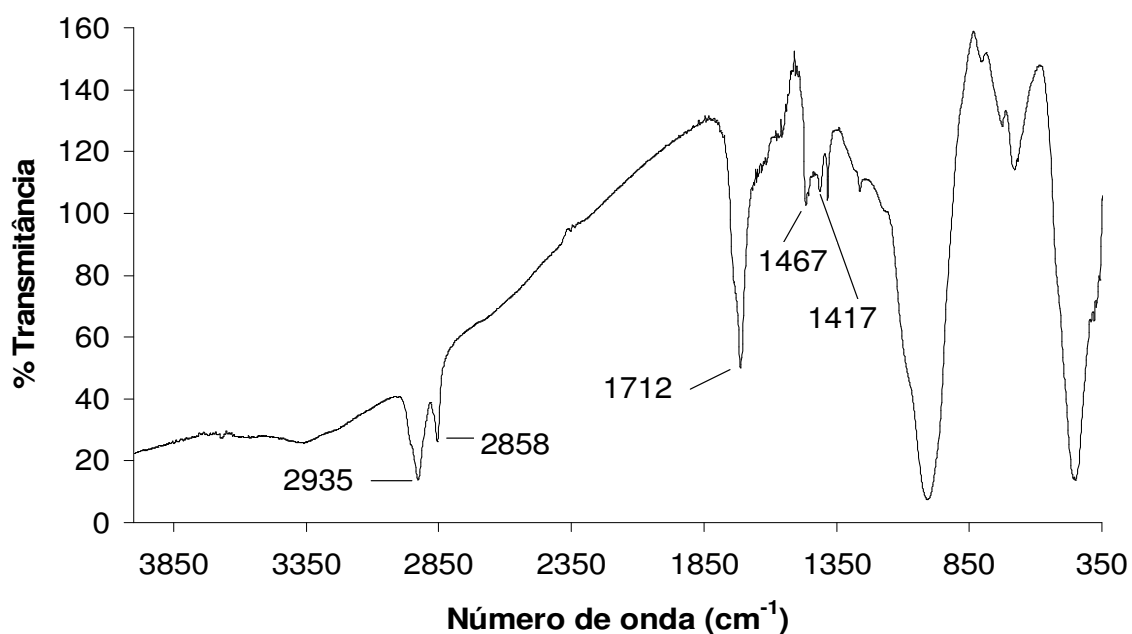


Figura 4.58. Espectro na região do infravermelho, obtido para a amostra de VEFP adsorvida com ácido oléico.

Os principais picos apresentados no espectro da vermiculita expandida fina do Piauí nos indicam a presença de ácido oléico em sua estrutura após a adsorção mostrando que mesmo a vermiculita expandida é capaz de realizar a adsorção por esse reagente.

4.4.2. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A seguir são mostradas as fotomicrografias referentes aos materiais já descritos antes e após a adsorção com ácido oléico.

4.4.2.1. Carvão Ativado Tratado com Ácido Oléico

A figura 4.59 exibe imagens das amostras de carvão ativado antes e após a adsorção de ácido oléico.

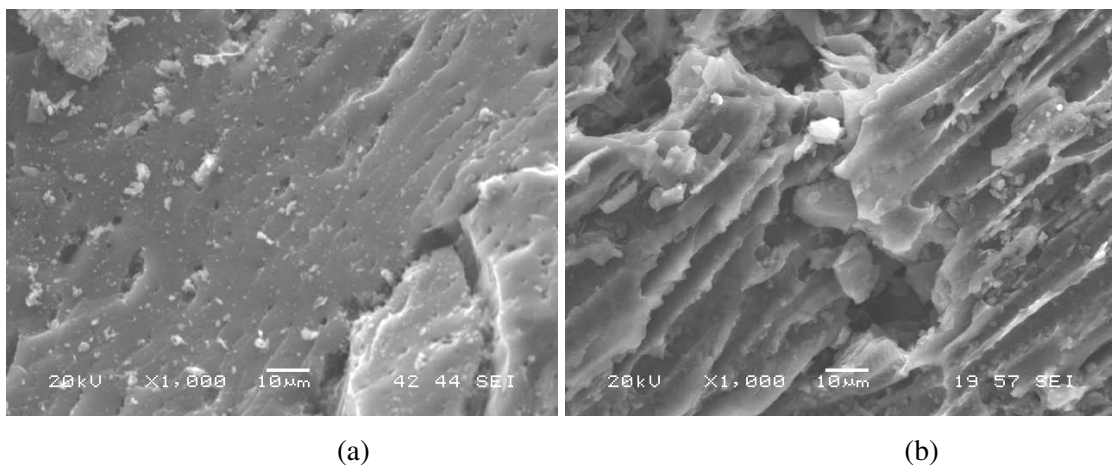


Figura 4.59. Fotomicrografia da amostra de carvão ativado com aumento de 1000 vezes (a) natural, (b) após adsorção de ácido oléico.

O carvão ativado apesar de possuir uma superfície específica bem mais elevada que as vermiculitas, possui poros muito pequenos.

4.4.2.2. Vermiculita Fina do Piauí após Tratamento com Ácido Oléico

A figura 4.60 exibe imagem da amostra de vermiculita expandida antes e após a adsorção de ácido oléico.

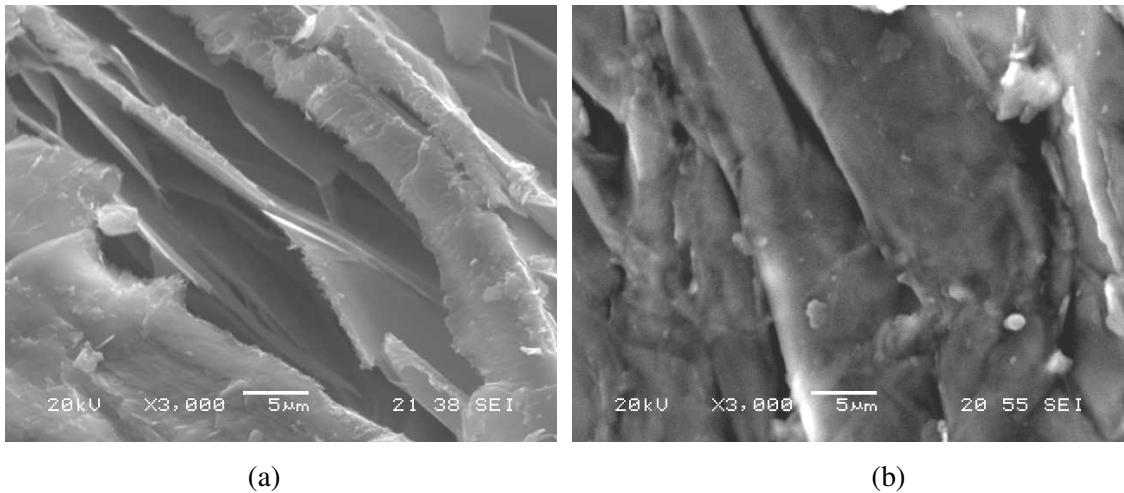


Figura 4.60. Fotomicrografia da amostra de VEFP com aumento de 3000 vezes (a) natural, (b) após adsorção de ácido oléico.

A figura 4.61 se refere a fotomicrografia da amostra de VHFP com aumento de 1000 vezes da forma natural e após adsorção de ácido oléico.

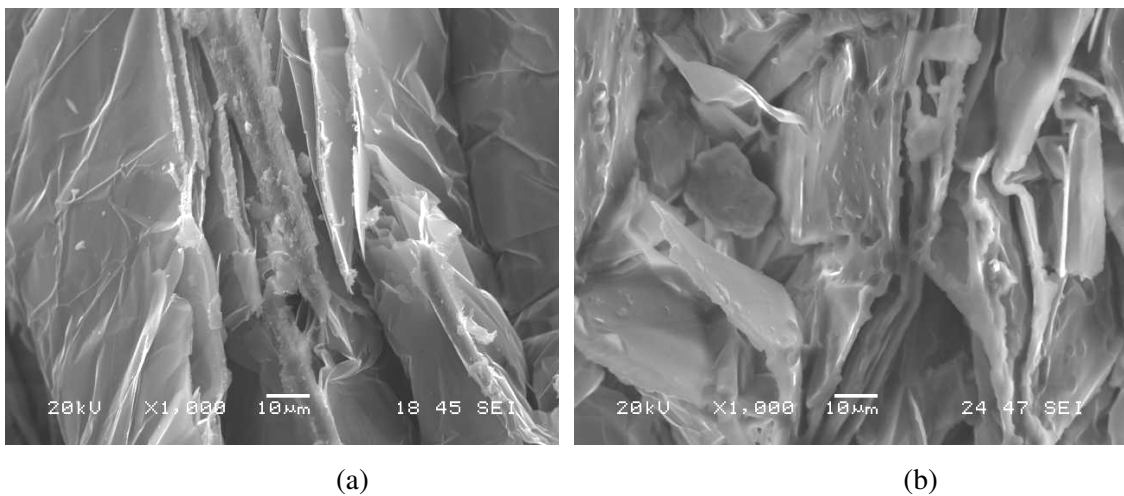


Figura 4.61. Fotomicrografia da amostra de VHFP com aumento de 1000 vezes (a) natural, (b) após adsorção de ácido oléico.

Pelas figuras 4.60 e 4.61 que ilustram a VHFP e a VEFP, é possível observar que para os dois materiais, o mineral vermiculita adsorvido com óleo apresenta sua superfície um pouco mais escura, dando a impressão de que existe uma “nuvem” escura que pode ser proveniente do ácido oléico adsorvido na superfície.

4.4.2.3. Vermiculita fina Goiás após tratamento com ácido oléico

A figura 4.62 exibe imagem da amostra de vermiculita expandida antes e após a adsorção de ácido oléico.

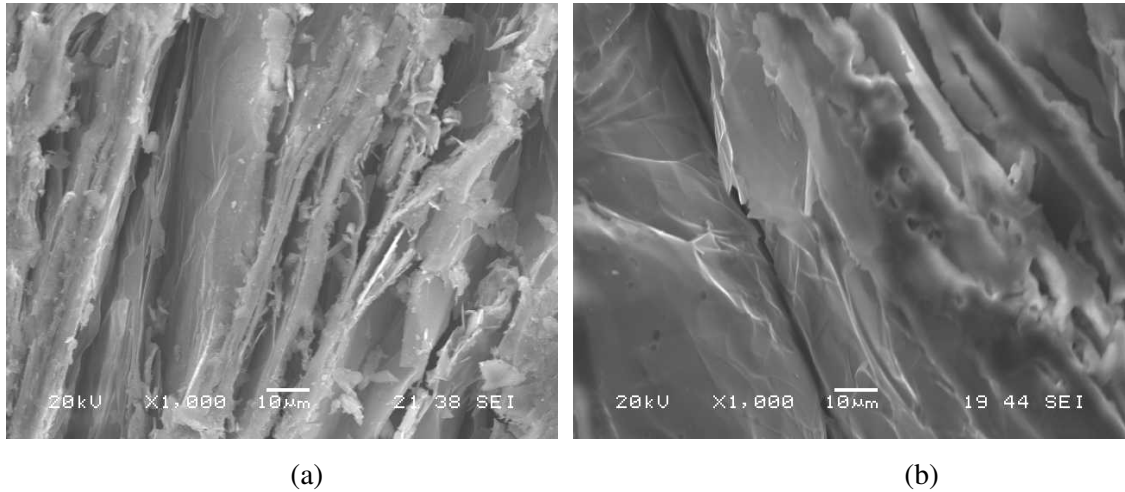


Figura 4.62. Fotomicrografia da amostra de VEEFG com aumento de 1000 vezes (a) natural, (b) após adsorção de ácido oléico.

A figura 4.63 exibe imagem da amostra de vermiculita hidrofobizada antes e após a adsorção de ácido oléico.

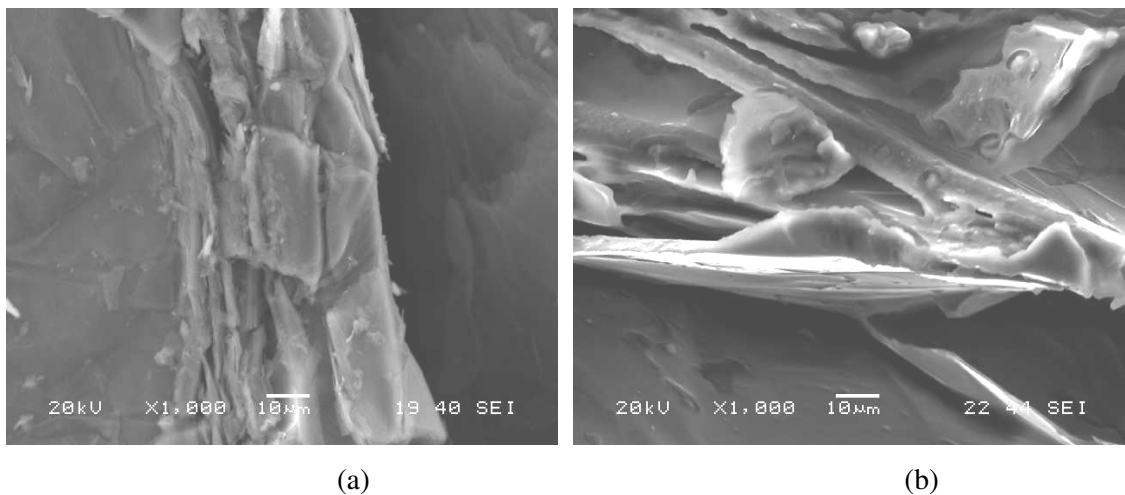


Figura 4.63. Fotomicrografia da amostra de VEEFG com aumento de 1000 vezes (a) natural, (b) após adsorção de ácido oléico.

Nas figuras 4.62 e 4.63 é possível notar que nas amostras de vermiculita após adsorção de ácido oléico existem formas mais escuras que são associadas ao ácido oléico adsorvido na superfície do mineral tanto expandido quanto hidrofobizado.

Percebe-se pelas imagens que ilustram o mineral vermiculita que este material não apresenta poros reais, na verdade sua capacidade de adsorção se deve aos espaçamentos que o material possui após a expansão e esta capacidade é aumentada pela adição do agente hidrofobizante. Através dessas imagens é possível notar uma diferença entre as imagens do material sem ácido oléico e com este reagente. O material apresentado após a adsorção não possui uma superfície limpa, observa-se manchas mais escuras na superfície do material tanto hidrofobizado quanto expandido, referentes ao ácido oléico utilizado na adsorção.

4.4.3. Análise de EDS (Energy Dispersive System).

Nesta análise apesar do material adsorvente ter sido metalizado com carbono, existe um aumento da quantidade desse elemento nas amostras de vermiculita adsorvida com ácido oléico, este aumento ocorre porque o ácido oléico é um composto orgânico que possui 18 carbonos em sua cadeia. Esses resultados de quantidade de elemento presente nas amostras foram obtidos pela análise em um sistema que possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-x característicos, sistema esse denominado EDS (Energy Dispersive System). A figura 4.64 apresenta o espectro de EDS da composição qualitativa dos componentes da VEFP antes do teste de adsorção.

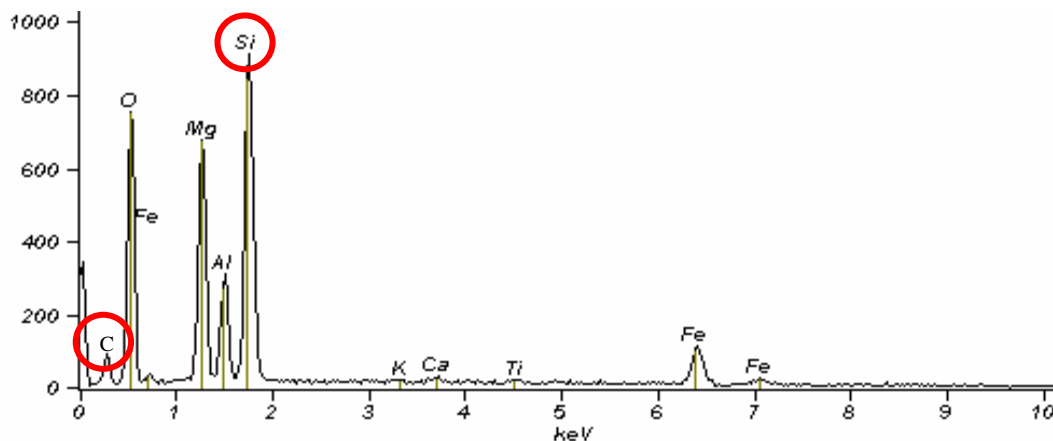


Figura 4.64. Espectros de EDS da composição qualitativa dos componentes da VAFP.

A figura 4.65 apresenta o espectro de EDS da composição qualitativa dos componentes da VAFP após teste de adsorção.

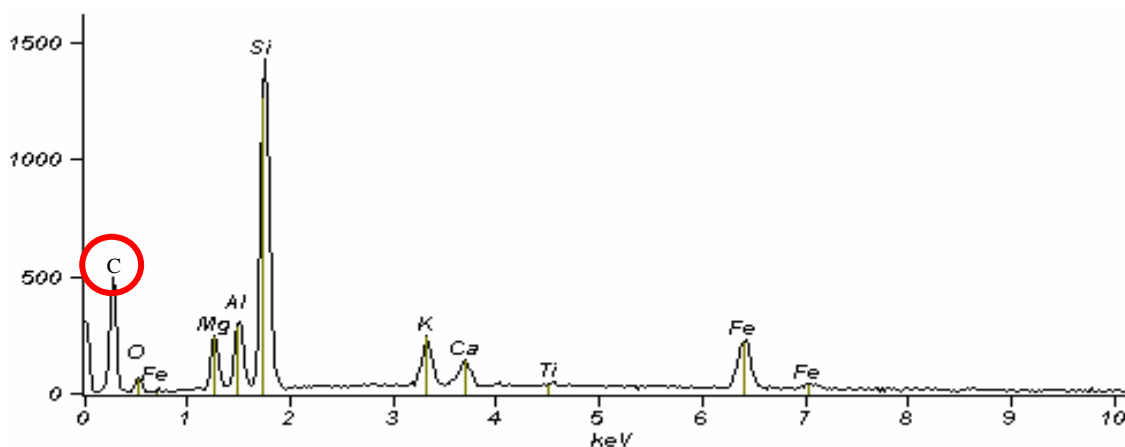


Figura 4.65. Espectros de EDS da composição qualitativa dos componentes da VAFP após teste de adsorção.

Nas figuras 4.64 e 4.65 é facilmente notado o aumento da porcentagem de carbono na amostra de VAFP após o teste de adsorção. Sendo este resultado um fator para comprovar a adsorção do ácido oléico no mineral em questão. A figura 4.66 apresenta o espectro de EDS da composição qualitativa dos componentes da VEPG antes do teste de adsorção.

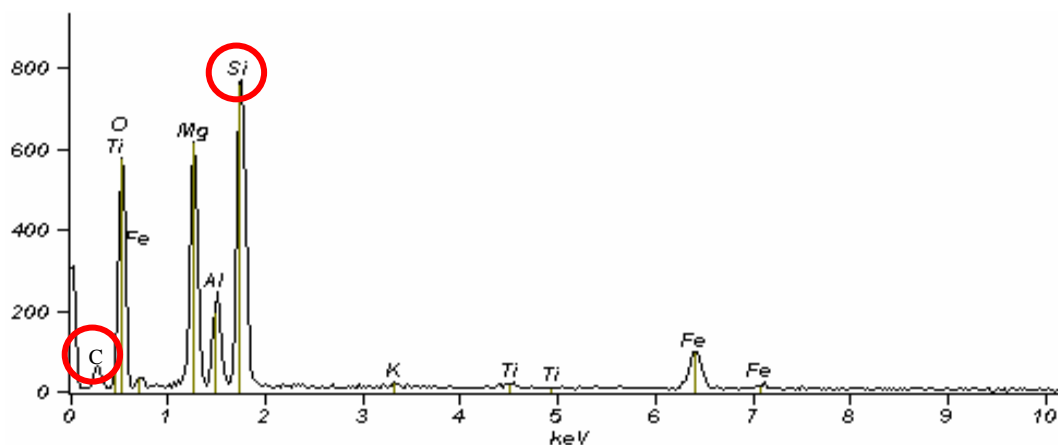


Figura 4.66. Espectros de EDS da composição qualitativa dos componentes da VEFG.

A figura 4.67 apresenta o espectro de EDS da composição qualitativa dos componentes da VEFG após teste de adsorção.

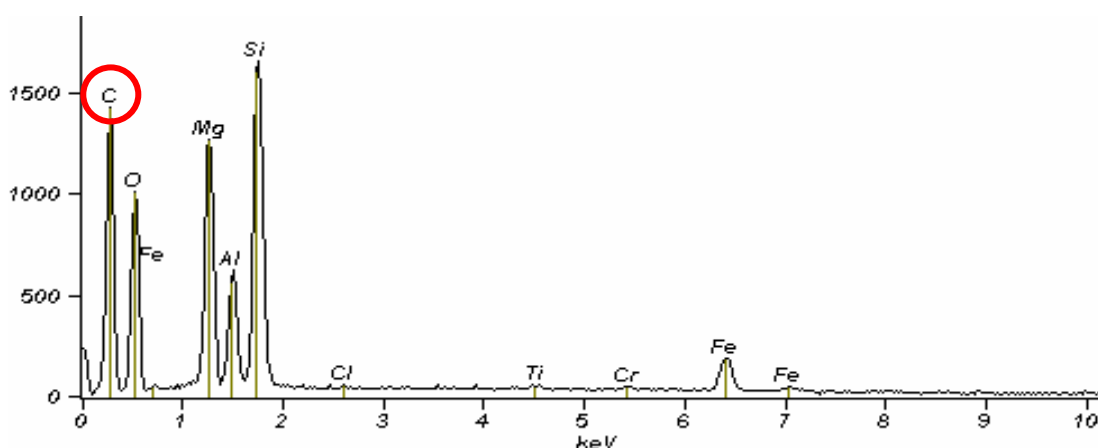


Figura 4.67. Espectros de EDS da composição qualitativa dos componentes da VEFG após teste de adsorção.

Nas figuras 4.66 e 4.67 nota-se um aumento qualitativo da porcentagem de carbono na amostra de VEFG após o teste de adsorção. Sendo este resultado um fator para comprovar a adsorção do ácido oléico no mineral em questão. A figura 4.68 apresenta o espectro de EDS da composição qualitativa dos componentes da VHFP antes do teste de adsorção.

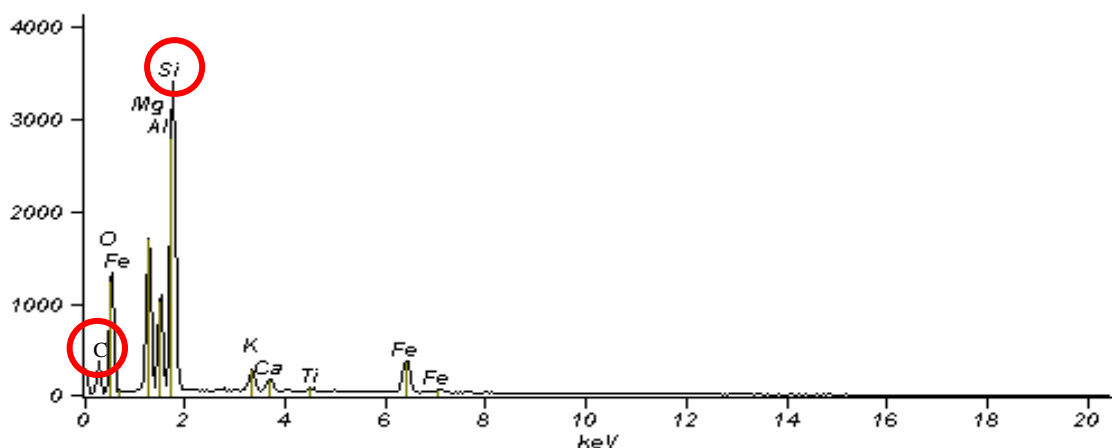


Figura 4.68. Espectros de EDS da composição qualitativa dos componentes da VHFP.

Comparando-se as figuras 4.64 e 4.68 pode-se perceber nitidamente o aumento da intensidade do pico referente ao elemento silício, podendo indicar que o material hidrofóbizado contém maior porcentagem de silício devido a presença do material hidrofobizante. Na figura 4.64 a intensidade do pico referente ao silício está próximo a 900 e na figura 4.68 o pico está próximo ao valor de 3500. A figura 4.69 apresenta o espectro de EDS da composição qualitativa dos componentes da VHFP após teste de adsorção.

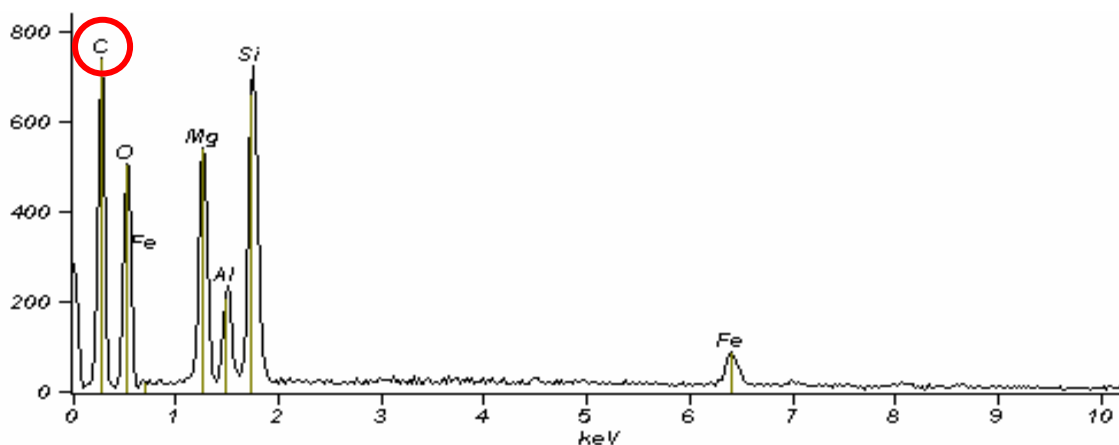


Figura 4.69. Espectros de EDS da composição qualitativa dos componentes da VHFP após teste de adsorção.

Nas figuras 4.68 e 4.69 nota-se um aumento qualitativo da porcentagem de carbono na amostra de VHFP após o teste de adsorção. A figura 4.70 apresenta o

espectro de EDS da composição qualitativa dos componentes da VHFG antes do teste de adsorção.

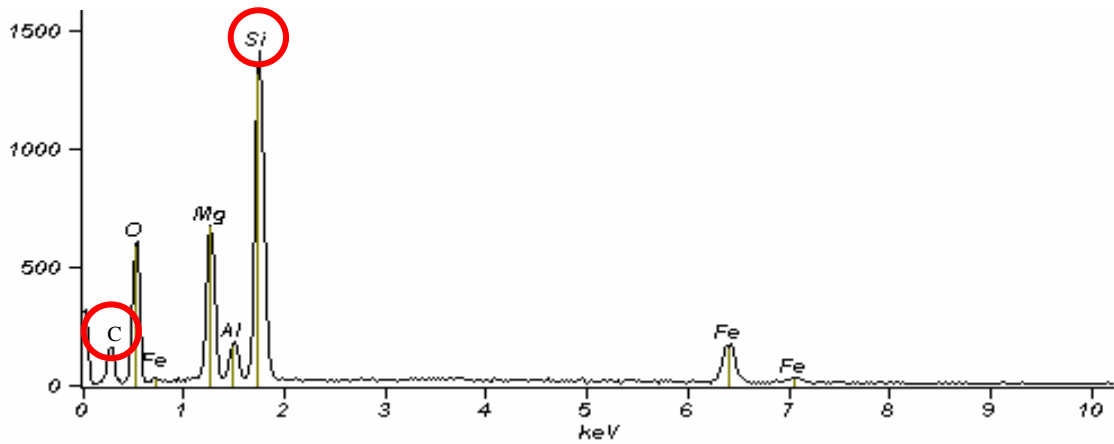


Figura 4.70. Espectros de EDS da composição qualitativa dos componentes da VHFG.

Comparando-se as figuras 4.66 e 4.70 pode-se perceber nitidamente o aumento da intensidade do pico referente ao elemento silício, podendo indicar que o material hidrofóbizado contém maior porcentagem de silício devido a presença do material hidrofobizante. Na figura 4.66 a intensidade do pico referente ao silício está próximo a 800 e na figura 4.70 o pico está próximo ao valor de 1500. A figura 4.70 apresenta o espectro de EDS da composição qualitativa dos componentes da VHFG após o teste de adsorção.

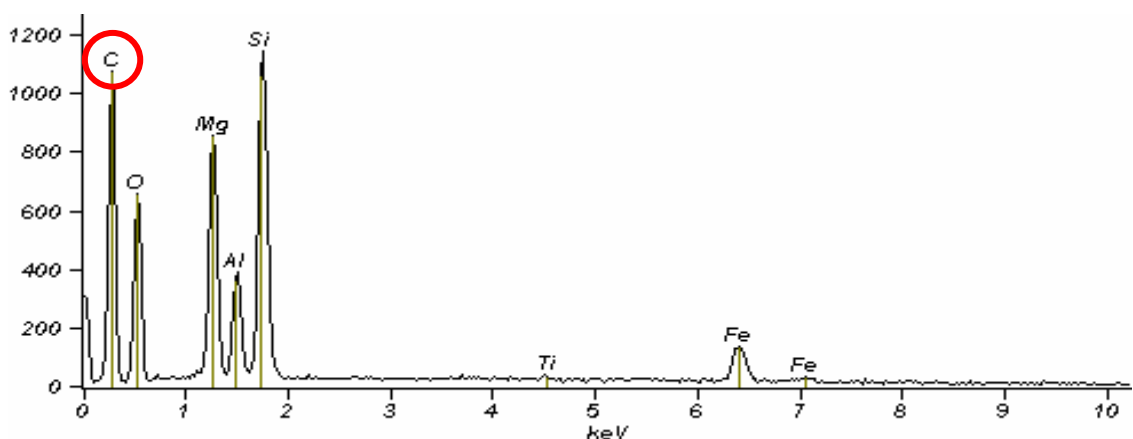


Figura 4.71. Espectros de EDS da composição qualitativa dos componentes da VHFG após teste de adsorção.

As figuras 4.70 e 4.71 ilustram o aumento qualitativo do carbono na VHFG após o teste de adsorção. Como pode ser observado, o aumento qualitativo do carbono ocorreu em todos os minerais após a adsorção de ácido oléico. Os resultados da análise semiquantitativa são mostrados na tabela 4.48.

Tabela 4.48. Análise quantitativa por EDS das amostras de estudo

	Porcentagem em peso (%)					
	VEFP	VEFG	VEMG	VHFP	VHFG	VHMG
Silício	21,49	21,41	19,58	21,79	21,54	21,55

A tabela 4.48 apresenta as porcentagens em peso de silício em cada amostra. Nota-se que ocorre um aumento da porcentagem de silício nas amostras de vermiculita hidrofóbica comparando-as com sua respectiva amostra somente expandida. Este fato pode indicar a presença de silício proveniente do silicone, ou seja, do reagente utilizado para a hidrofobização.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

A técnica de infravermelho não identificou a presença de material hidrofobizante na vermiculita hidrofobizada. Já a técnica de análise semiquantitativa EDS, fornecida pelo MEV apresentou porcentagens de silício superiores a vermiculita não hidrofobizada.

Os espectros de infravermelho do mineral vermiculita após os testes de adsorção indicam a presença de função ácido carboxílico, confirmando a presença do ácido oléico comprovando desta forma que a vermiculita é capaz de adsorver o ácido oléico .

A superfície específica do carvão ativado é cerca de 99% maior que a superfície específica da VHFG e cerca de 98% maior que a superfície específica da turfa e da VHFP. O volume total dos poros do carvão ativado é cerca de 96% maior que o da VHFG e VHFP e 97% maior que o da turfa. O tamanho máximo dos poros do carvão ativado chega a 9% maior que a VHFP, 10% maior que a VHFG e 8% maior que a turfa. O volume dos microporos para o carvão ativado é 99% maior que este volume para VHFG e VHFP e 98% maior que a turfa e a área dos microporos do carvão ativado é cerca de 91% maior que a VHFP, 94% maior que a VHFG e 92% maior que a turfa. Já o diâmetro dos poros do carvão ativado é 78% menor que o da VHFG.

No **Sistema 1: óleo** onde houve um contato direto da vermiculita com óleo e os outros materiais adsorventes a VHFP apresentou uma maior capacidade de adsorção em relação às outras vermiculitas, sendo seu valor máximo de adsorção próximo ao da turfa. Os valores máximos de adsorção da turfa foram 14%, 8% e 10% maiores que os valores máximos de adsorção da VHFP nos tempos de repouso iguais a 5', 30' e 60' respectivamente.

As vermiculitas micro são menos eficazes que as vermiculitas finas. As vermiculitas somente expandidas adsorveram menor quantidade de ácido oléico e atingiram a saturação mais rapidamente que as vermiculitas hidrofobizadas.

Em todos os tempos de contato as vermiculitas hidrofóbicas apresentaram uma maior adsorção de ácido oléico quando comparadas as vermiculitas somente expandidas.

O carvão ativado apresentou uma capacidade de adsorção inferior a vermiculita hidrofobizada e a turfa em todos os tempos de contato e repouso.

No **Sistema 2** onde o óleo se encontrava na superfície da água a VHFP e a VHFG apresentaram uma maior adsorção quando comparadas a VEPG e a VEPG respectivamente, em todas as concentrações de ácido oléico utilizadas. Para 0,500g de ácido oléico a porcentagem adsorvida pela VHFP foi 69% maior que a VEPG e pela VHFG foi 27% maior que a VEPG, já para 8,000g de ácido oléico a porcentagem adsorvida pela VHFP foi 26% maior que a VEPG e pela VHFG foi 18% maior que a VEPG.

O carvão ativado para esse sistema também apresentou uma capacidade de adsorção inferior as vermiculitas utilizadas. A VHFP e a VHFG apresentaram uma porcentagem de ácido oléico adsorvido 73% e 77% maior que a porcentagem de ácido oléico adsorvido pelo carvão ativado.

No **Sistema 3**, emulsão óleo em água, a medida de turbidez da emulsão se apresentou estável nos tempos medidos.

Não há variação muito grande da quantidade de ácido oléico adsorvido nos diferentes tempos utilizados no teste de cinética. A quantidade de ácido oléico adsorvido em todos os tempos de contato estava dentro de um limite de 95% de confiança indicando uma certa estabilidade ou patamar da quantidade de ácido oléico adsorvido pela VHFP.

A VHFP e a VHFG são mais eficientes que a VEPG e a VEPG respectivamente nas diferentes concentrações de ácido oléico.

A VHFG possui uma maior capacidade de adsorção do que a VHFP.

O carvão ativado é menos eficiente que as vermiculitas testadas neste sistema.

Em valores de pH 10 e 12 a quantidade de ácido oléico adsorvido pelas VHFP e VHFG foi próxima a zero, não sendo eficientes nesta faixa de pH.

A desestabilização de emulsões proporcionou melhor contato do adsorvente com o ácido oléico e aumentou adsorção, quanto mais disponível estiver o ácido oléico mais eficiente se torna a vermiculita hidrofóbica.

Nos testes de desestabilização o cloreto de cálcio foi o sal que apresentou o melhor resultado.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver testes de adsorção variando a temperatura do sistema;
- Realizar testes de desestabilização variando a concentração dos sais e a temperatura do sistema;
- Fazer estudos de adsorção em emulsões com baixos teores de óleo;
- Testar a capacidade de adsorção da vermiculita com outros compostos orgânicos.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10405:** Vermiculita expandida. Determinação de massa específica aparente por compactação. Brasília, ago. 1988.

ANDRADE, M.C. et al. Adsorção de amina em minerais industriais para recuperação de efluentes. Comunicação Técnica, **CETEM**, Rio de Janeiro, 2002. Disponível em: <<http://www.cetem.com.br>>. Acesso em: 14 maio 2004.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm>. Acesso em: 15 jun. 2004.

AYYAPPAN, R. et al. Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, 2004. Disponível em: <http://www.elsevier.com/locate/procbio>>. Acesso em: 16 jul. de 2004.

BARSHAD, I. Vermiculite and Its Relation to Biotite as revealed by base exchange reactions, x-ray analyses, differential thermal curves and water content. **Am. Mineralogist**. v.33, p.655-578, 1948

BASSLER, G.C.; SILVERSTEIN, R.M.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A, 1994, 383p.

BETTELHEIM, F.A.; MARCH, J. **Introduction to general, organic & biochemistry**. 5. ed. Fort Worth: Harcourt Brace college Publishers, 1998. 809p.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; GALÃO, O.F. **Detergentes naturais e sintéticos**. 2. ed. ver. Londrina: Eduel, 2004. 182p.

BROWN, G.; BRINDLEY, G. W. **Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Identification**. London: Mineralogical Society, 1980, 495p.

CORREIA, J.C.G.; CARRISSO, R.C.C. Classificação. In: LUZ A. B. et al. (Ed.). **Tratamento de Minérios**. 3. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 195-237.

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

DNPM - Sumário Mineral. Brasil. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília. 2004. p.129-130. In.: <<http://www.dnpm.gov.br>> Acesso em 17 ago. 2004.

FUERSTENAU, D.W. **Chemistry of flotation**. New York: Society of Mining Engineers, 1985.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1968. 596p.

LUZ, A. B. et al. Vermiculita. UBM – União Brasileira de Mineração. In: SAMPAIO, J. A. LUZ, A. B. LINS, F. F. (Ed.). **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. p.377-382.

MACHADO, L.C.R. **Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas**. Ouro Preto, 2000. 150f. Dissertação de mestrado em Evolução Crustal e recursos naturais – Departamento de Engenharia Geológica, Universidade Federal de Ouro Preto.

MARTINS, J. Vermiculite and its role on environmental protection. **Technical Workshop on Natural Sorbents for Environmental Protection**. UNIDO-Czechoslovakia Joint Programe, Pilsen. 1991.

MARTINS, J. **Processo aperfeiçoado de hidrofobização de vermiculita expandida**. BR n° PI 900405. 8 ago.1990, 25 fev. 1992.

MARTINS, J.; FERNANDES, R. Hydrophobic Expanded Vermiculite as a Cleaning Agent for Contaminated Waters. **Water Science and Technology**. v. 26, n.9-11, p. 2297-2299, 1992.

MARTINS, J. . Adsorção de óleo em água com vermiculita hidrofobizada, In: XXI Encontro Nacional sobre Escoamento em Meios Porosos, 1993, Ouro Preto. **Anais do XXI Encontro Nacional sobre Escoamento em Meios Porosos**. Ouro Preto: 1993.

MARTINS, J. et al. The adsorption of froth flotation by hydrofobized expanded vermiculite. In: Second International Symposium on Extraction and Processing for the treatment and Minimization of Wastes, Scotsdale, 1996. **Proceedings of Second International Symposium on Extraction and Processing for the treatment and Minimization of Wastes**, Scotsdale: 1996.

MAURO, C.A. Critérios Técnicos para aquisição de produtos absorventes de óleo – recomendações do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – **Comunicação Técnica**. Anexo I. Rio de Janeiro, dez. 2001.

MESYATS, S.P. et al. Manufacture of sorbent for petroleum products. Academy of Sciences, USSR. SU 1438836. 1988.

MINERALOGY DATABASE. In.: <<http://www.webmineral.com>>. Acesso em: 03 out. 2003.

MOORE, D. M.; REINOLDS, R. C. J. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. Oxford: Oxford University Press, 1989, 331p.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela Editora e Livraria Ltda, 1998. 150p.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications**. 2. ed. New York: Wiley-VCH, 1999. 501p.

OLIVEIRA, M.S. **Flotação em coluna do rejeito remoído do processo de concentração da apatita**. Uberlândia, 2004, 131f. Dissertação de mestrado em Engenharia Química – Faculdade de engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia.

ORR, C.; WEBB, P.A. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics, 1997.

PAVANIN, L. et al. Estudo Sistemático de Adsorção de compostos orgânicos em água com vermiculita hidrofobizada. In: XXI Encontro Nacional sobre Escoamento em Meios Porosos, 1993, Ouro Preto. **Anais do XXI Encontro Nacional sobre Escoamento em Meios Porosos**, Ouro Preto: 1993.

PAZOS, C.; RÍOS, G.; COCA, J. Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. **Colloids Surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects**. v 138. p. 383-389. 1998.

PERES, A.E.C. **Flotação**. Notas de aula da disciplina Flotação da Pós Graduação em Engenharia Mineral. Departamento de Engenharia de Minas/UFOP, Ouro Preto, 2003.

PES, M.A.; JABSSON, M. Demulsification of dilute oil/water emulsions with organic electrolytes. **Journal of colloid and interface science**. v. 163. p. 512-514. 1994.

PINTO, C.H.C. MELO, D.M.A. MELO, M.A.F. Carnauba Wax Used as an Hydrophobic Agent for Expanded Vermiculite. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 15, n.1, mar. 1998. In: <<http://www.scielo.br>>. Acesso em 24 Jun. 2004.

PINTO, C.H.C. **Vermiculita hidrofobizada como agente adsorvente de óleos em água**. Natal, 1994. 254f. Dissertação de mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

PINTO, C. H. C.; GUBULIN, J. C. Sorção de Íons Cobre (II), chumbo (II) e zinco (II) em Vermiculita. In: XXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2001, São João Del Rei. **Anais do XXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, São João Del Rei: 2001.

RABOCKAI, T. **Físico-química das superfícies**, OEA. Washington: 1979, 128p.

ROCHA, W. D. **Avaliação da capacidade da vermiculita expandida hidrofobizada sorver compostos moderadamente polares e assim descontaminar águas contaminadas com metais pesados**. Ouro Preto: UFOP- DEQUI, 2004. 19f. Relatório final de Iniciação Científica. FAPEMIG.

ROSEMBURG, J.P. Vermiculitas brasileiras e usos industriais. **Cerâmica**, v.15, n.59, p.195-208, 1960.

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

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984, 420p.

SANTOS, P.S. **Tecnologia das argilas aplicada às argilas brasileiras**. Ed. Edgard Blucher Ltda, 1975. 802p.

SANTOS, P.S.; NAVAJAS, R. Ensaio preliminares de piroexpansão de vermiculita da Bahia em forno Piloto Experimental. **Revista Brasileira de Tecnologia**, v.7, p.415-431, 1976.

SANTOS, P.S.; NAVAJAS, R. Estudo sobre piroexpansão de vermiculitas brasileiras – uma revisão. **Cerâmica**, v.27, n.143, p. 423-441, 1981.

STANDARDS METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WAST WATER. Part 6440. GREESBERG, A.E.; CLESCERI, L.S.; EATON, A.D. (Ed.). 18. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1992.

VIEIRA, E.V. Caracterização e processamento de vermiculitas para fluidos de perfuração de petróleo. In: BALTAR, C.A.M.B., LUZ, A.B. (Ed.). **Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo**. Rio de Janeiro: CETEM, 2003. p.63-82.

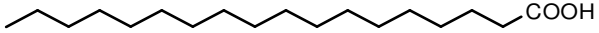

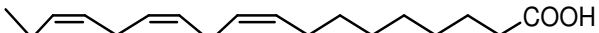




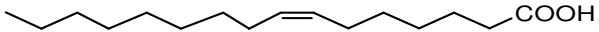
WEBSTER'S ONLINE DICTIONARY. In: <<http://www.websters-online-dictionary.org>> The Rosetta EditionTM. Acesso: em 02 maio 2003.

WEISS, T.J. **Food oils and their uses**. 2. ed. California: AVI Publishing Company, INC, 1919. 310p.

WILLS, B.A. **Mineral processing technology**. 5. ed. New York: Pergamon Press, 1992, 855p.

Tabela com a nomenclatura dos ácidos graxos (PERES, 2003; OLIVEIRA, 2004; WEISS, 1919; MORETTO E FETT, 1998; BETTELHEIM E MARCH, 1998)

Tabela 1. Nomenclatura dos ácidos graxos (PERES, 2003; OLIVEIRA, 2004; WEISS, 1919; MORETTO E FETT, 1998; BETTELHEIM E MARCH, 1998)

Nome Sistemático	Nome Comum	Fórmula Molecular	Símbolo Numérico	Estrutura Esquemática
Octadecanóico	Estearíco	$C_{18}H_{36}O_2$	C18:0	
9,12-Octadecadienóico	Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	C18:2(9,12)	
9,12,15-Octadecatrienóico	Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	C18:3(9,12,15)	
Tetradecanóico	Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	C14:0	
9-Tetradecenóico	Miristoléico	$C_{14}H_{26}O_2$	C14:1(9)	
9-Octadecenóico	Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	C18:1(9)	
Hexadecanóico	Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	C16:0	
Hexadecenóico	Palmitoléico	$C_{16}H_{30}O_2$	C16:1(9)	

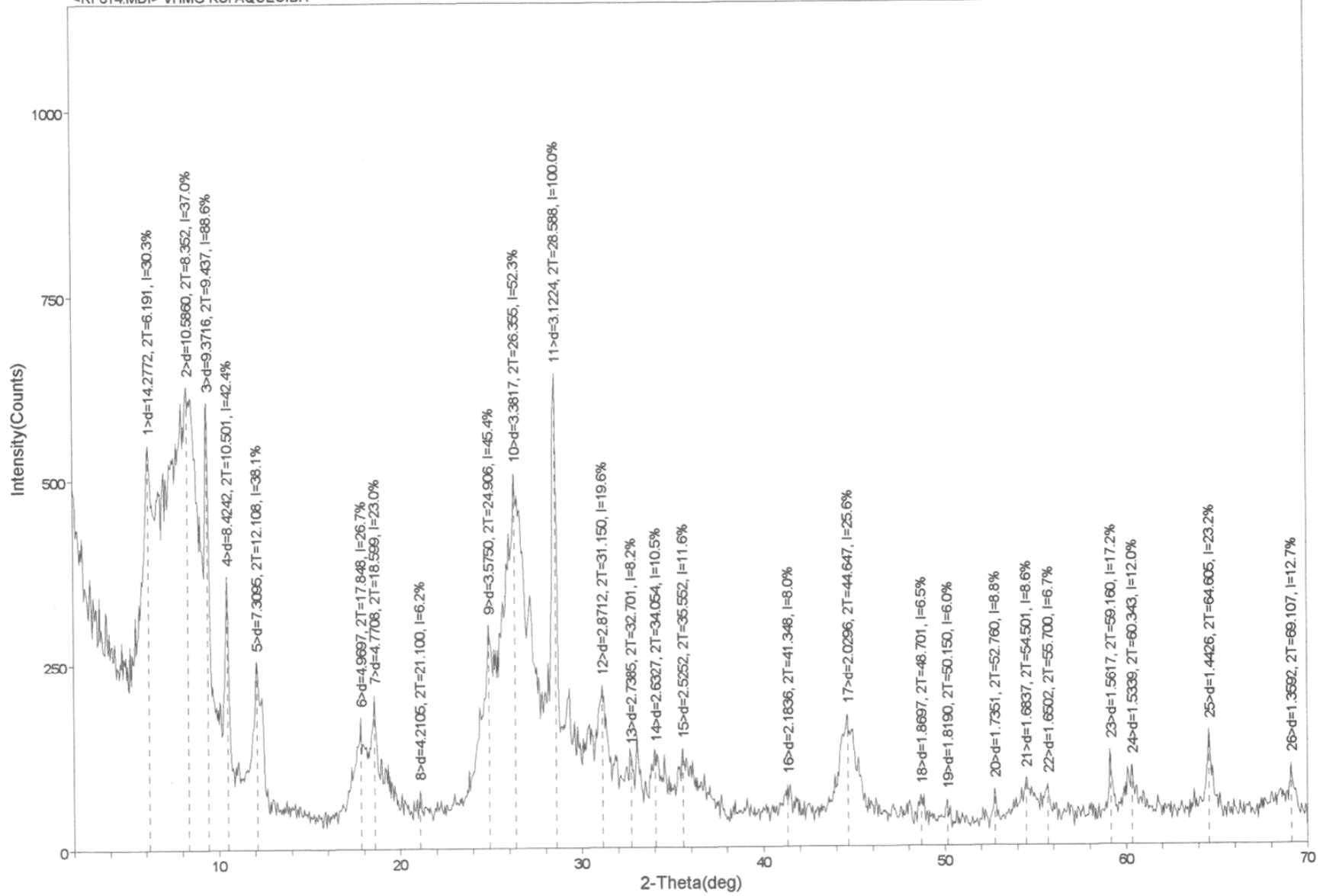
Gráficos de análise de Raios-X para as amostras VHFG, VHFP, FHMG, VEFG, VEFP e VEMG, saturadas com KCl e MgCl₂ nos modos normal, aquecida e glicolada. Estes gráficos estão dispostos na seguinte sequência:

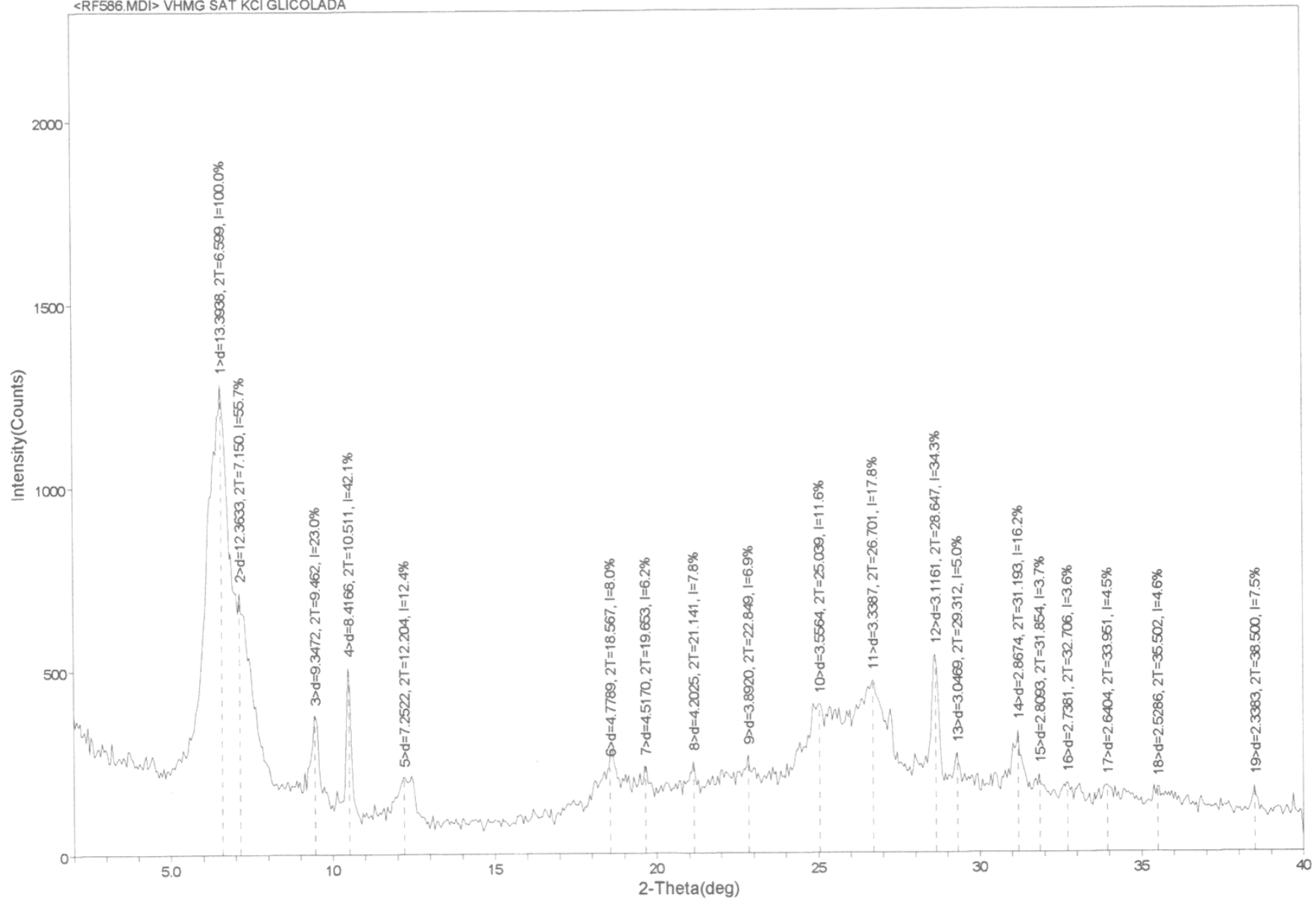
Materiais saturados com KCl

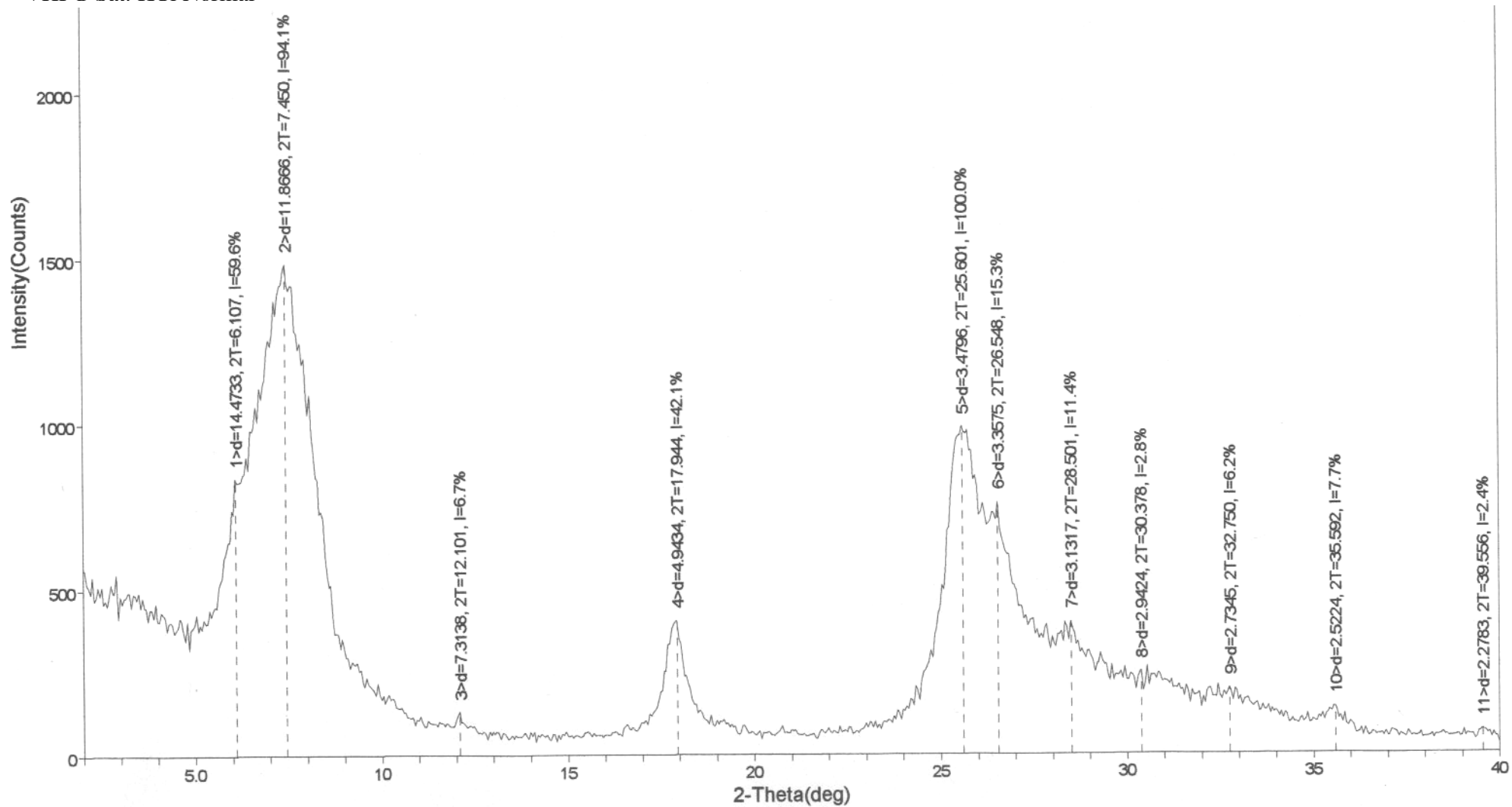
- | | |
|------------------|------------------|
| - VHMG normal | - VEMG normal |
| - VHMG aquecida | - VEMG aquecida |
| - VHMG glicolada | - VEMG glicolada |
| - VHFG normal | - VEFG normal |
| - VHFG aquecida | - VEFG aquecida |
| - VHFG glicolada | - VEFG glicolada |
| - VHFP normal | - VEFP normal |
| - VHFP aquecida | - VEFP aquecida |
| - VHFP glicolada | - VEFP glicolada |

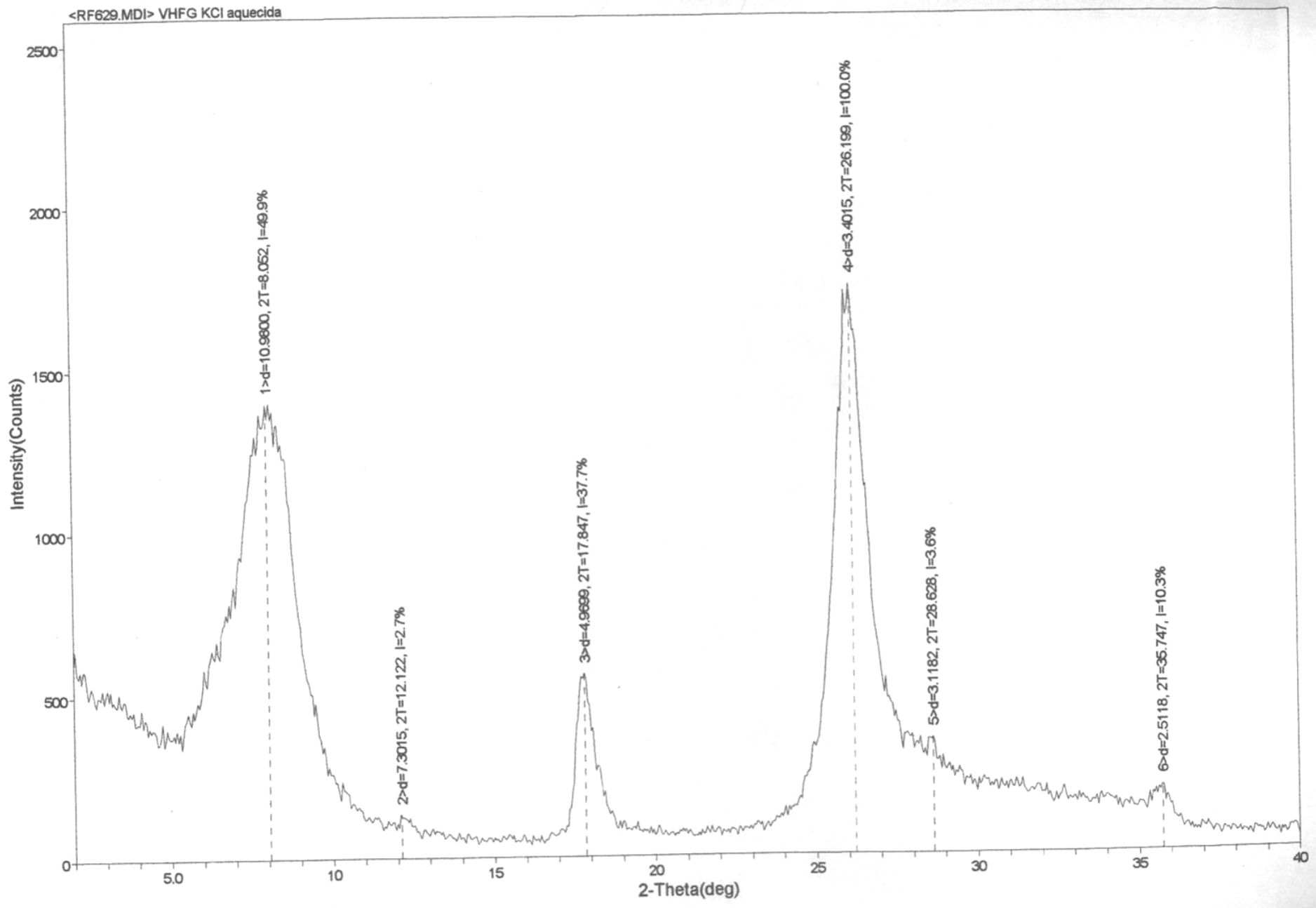
Materiais saturados com MgCl₂

- | | |
|------------------|------------------|
| - VHMG normal | - VEMG normal |
| - VHMG aquecida | - VEMG aquecida |
| - VHMG glicolada | - VEMG glicolada |
| - VHFG normal | - VEFG normal |
| - VHFG aquecida | - VEFG aquecida |
| - VHFG glicolada | - VEFG glicolada |
| - VHFP normal | - VEFP normal |
| - VHFP aquecida | - VEFP aquecida |
| - VHFP glicolada | - VEFP glicolada |

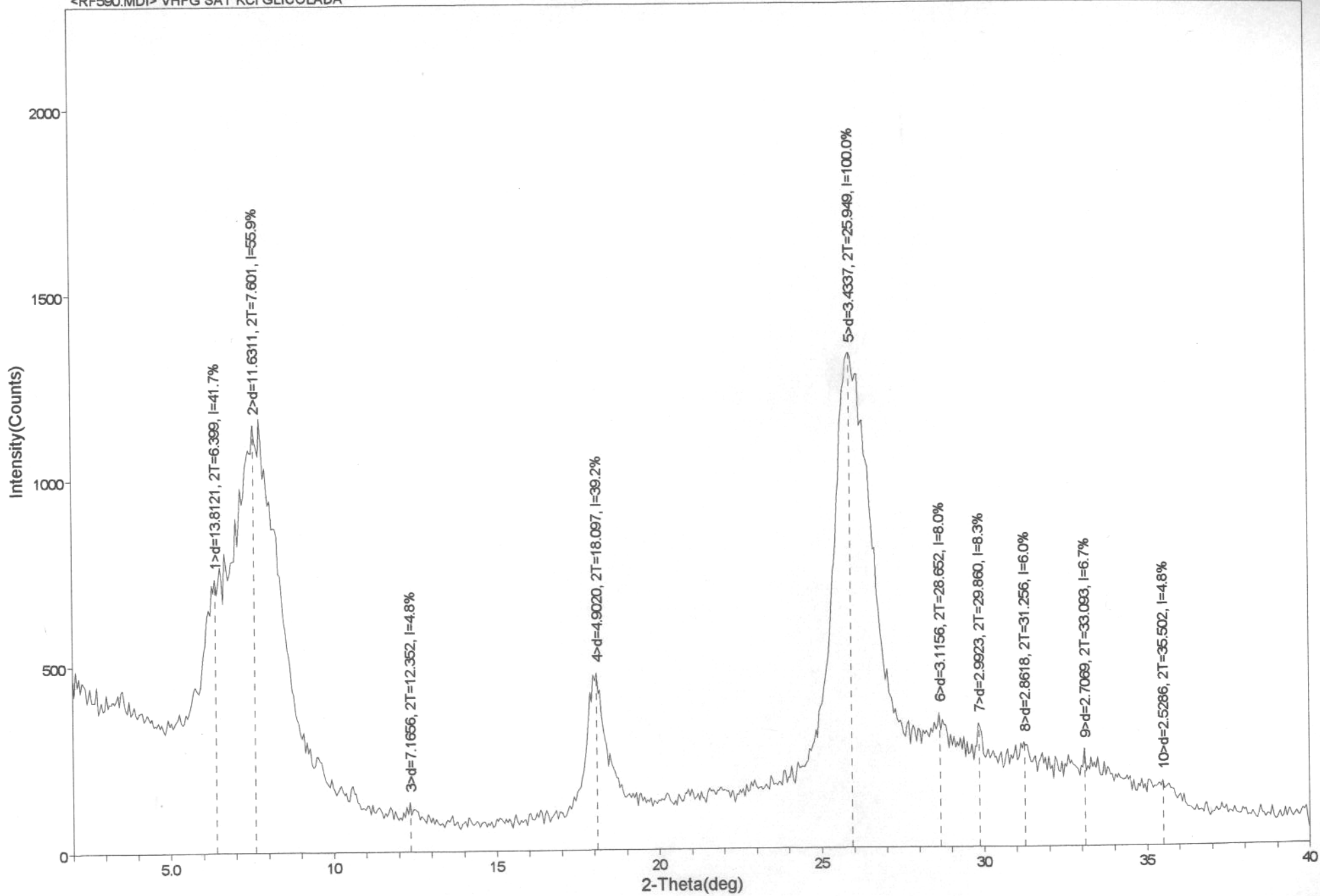




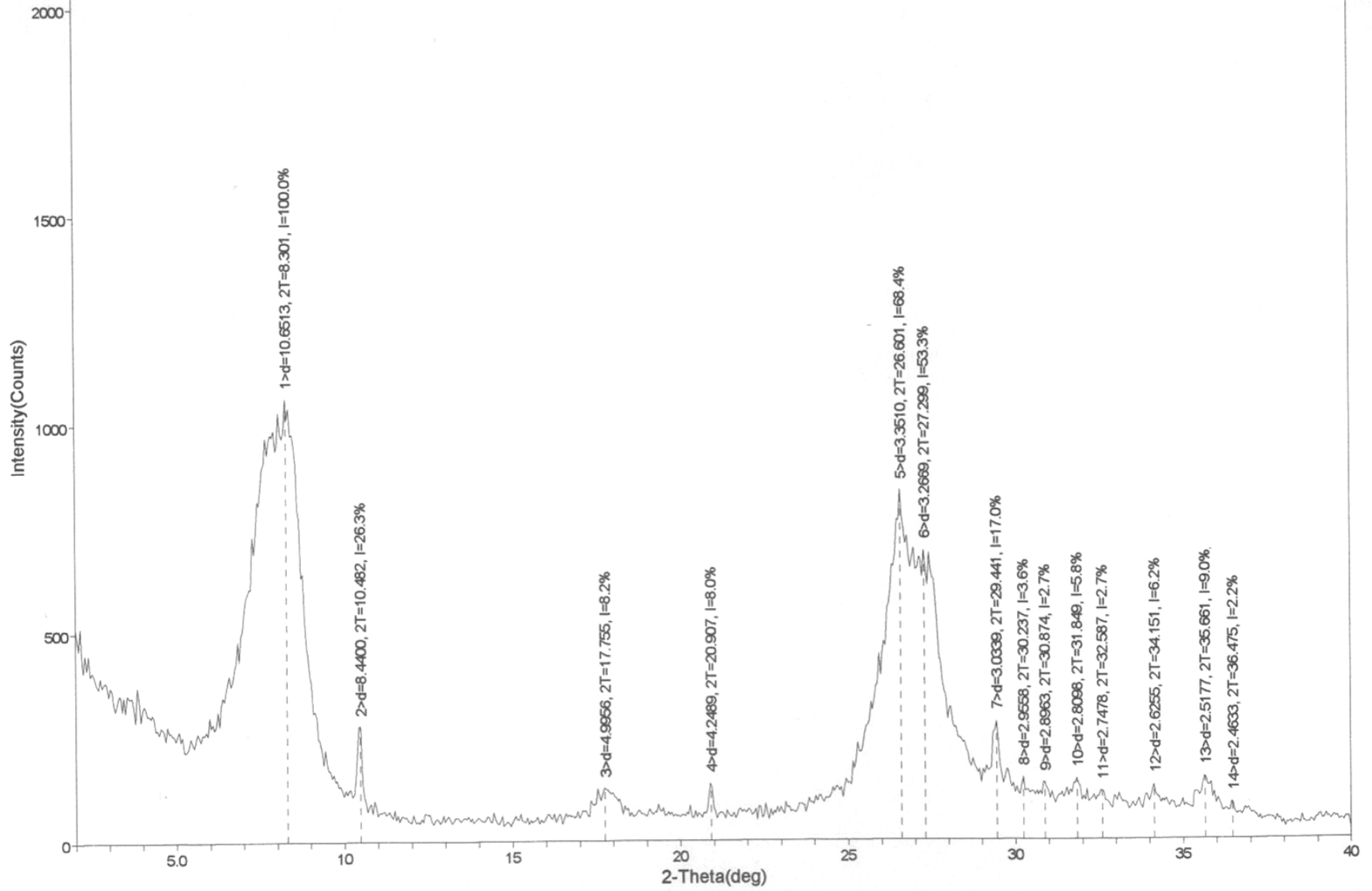




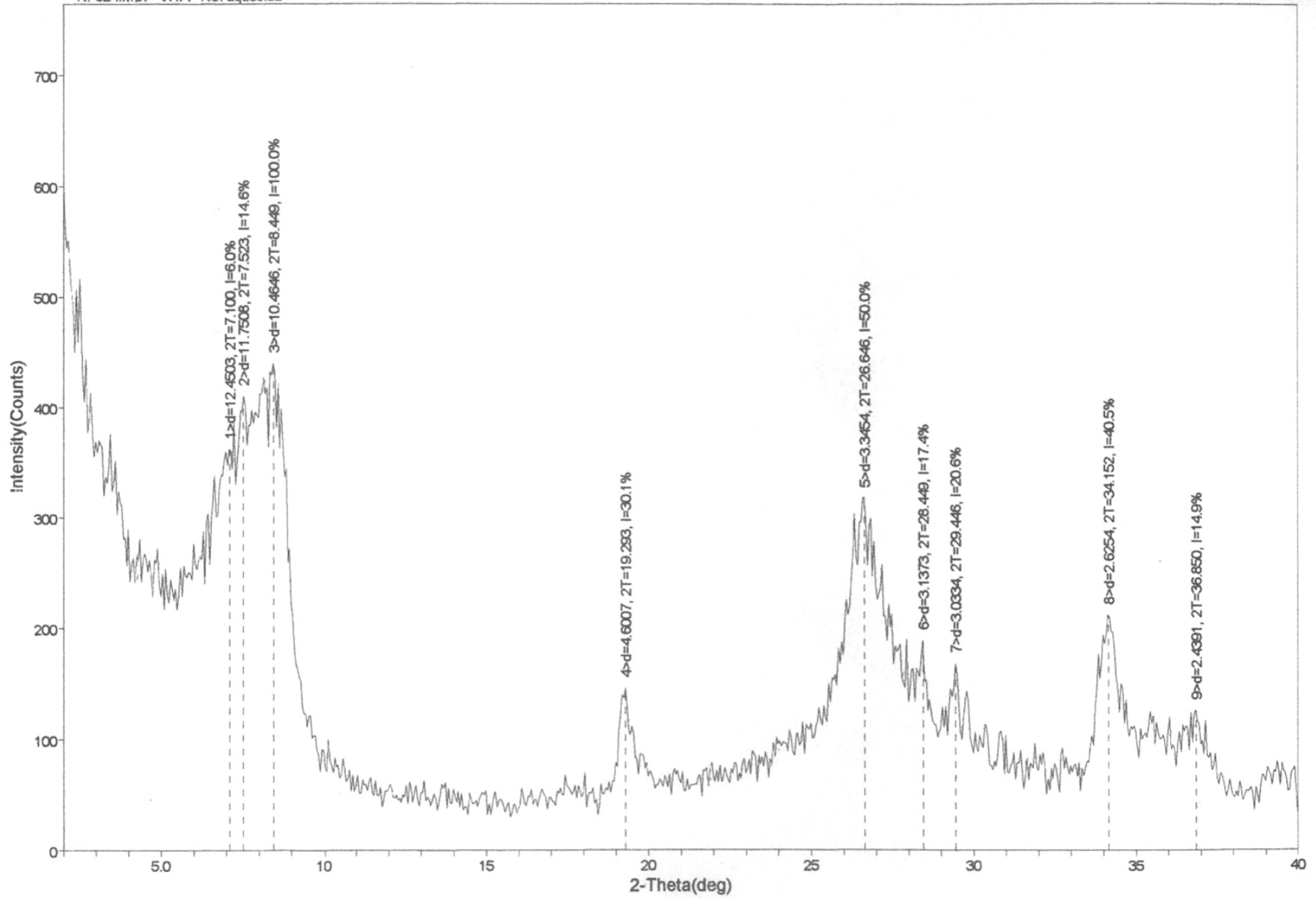
<RF590.MDI> VHFG SAT KCI GLICOLADA



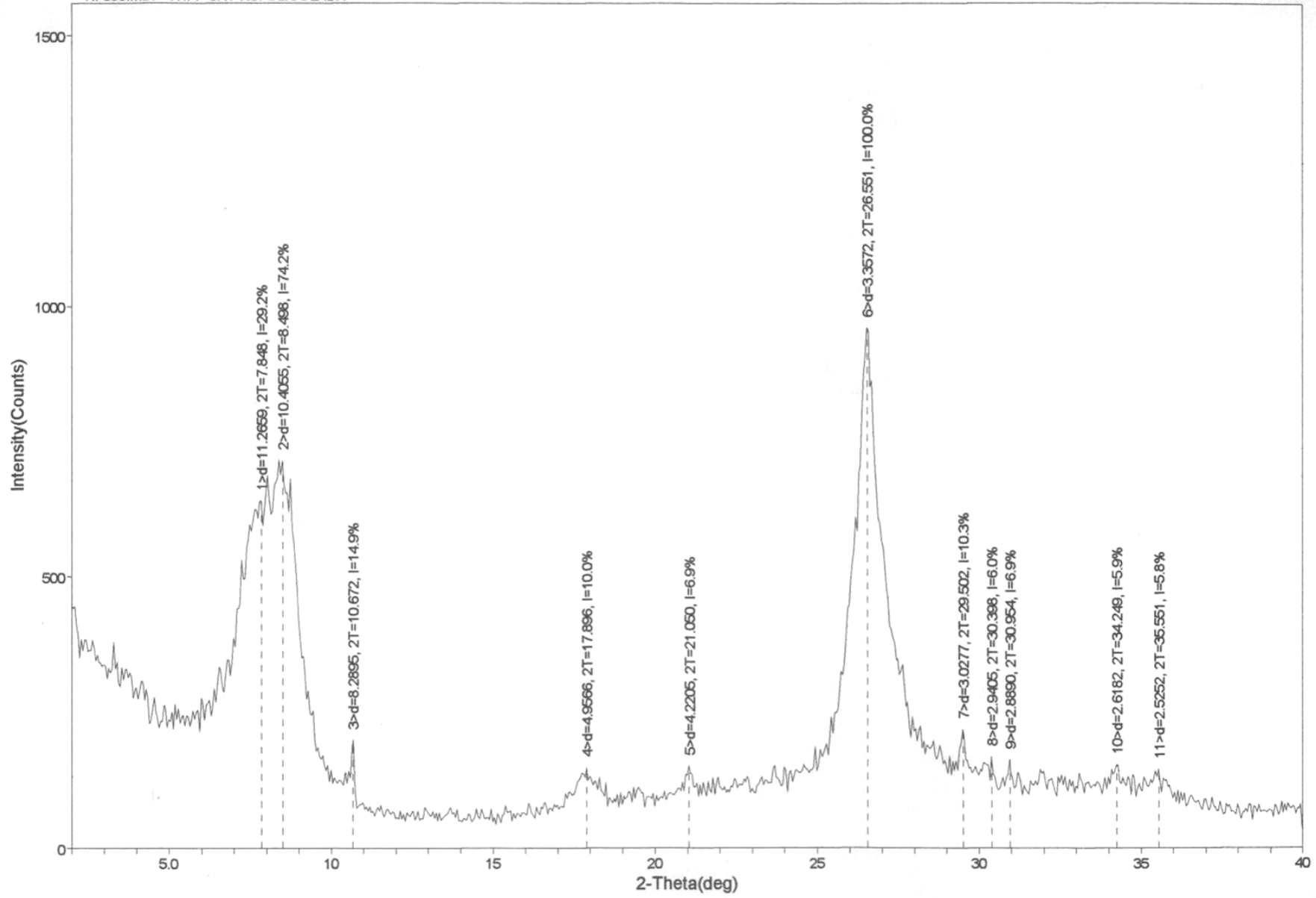
<RF581.MDI> VHFP KCl normal

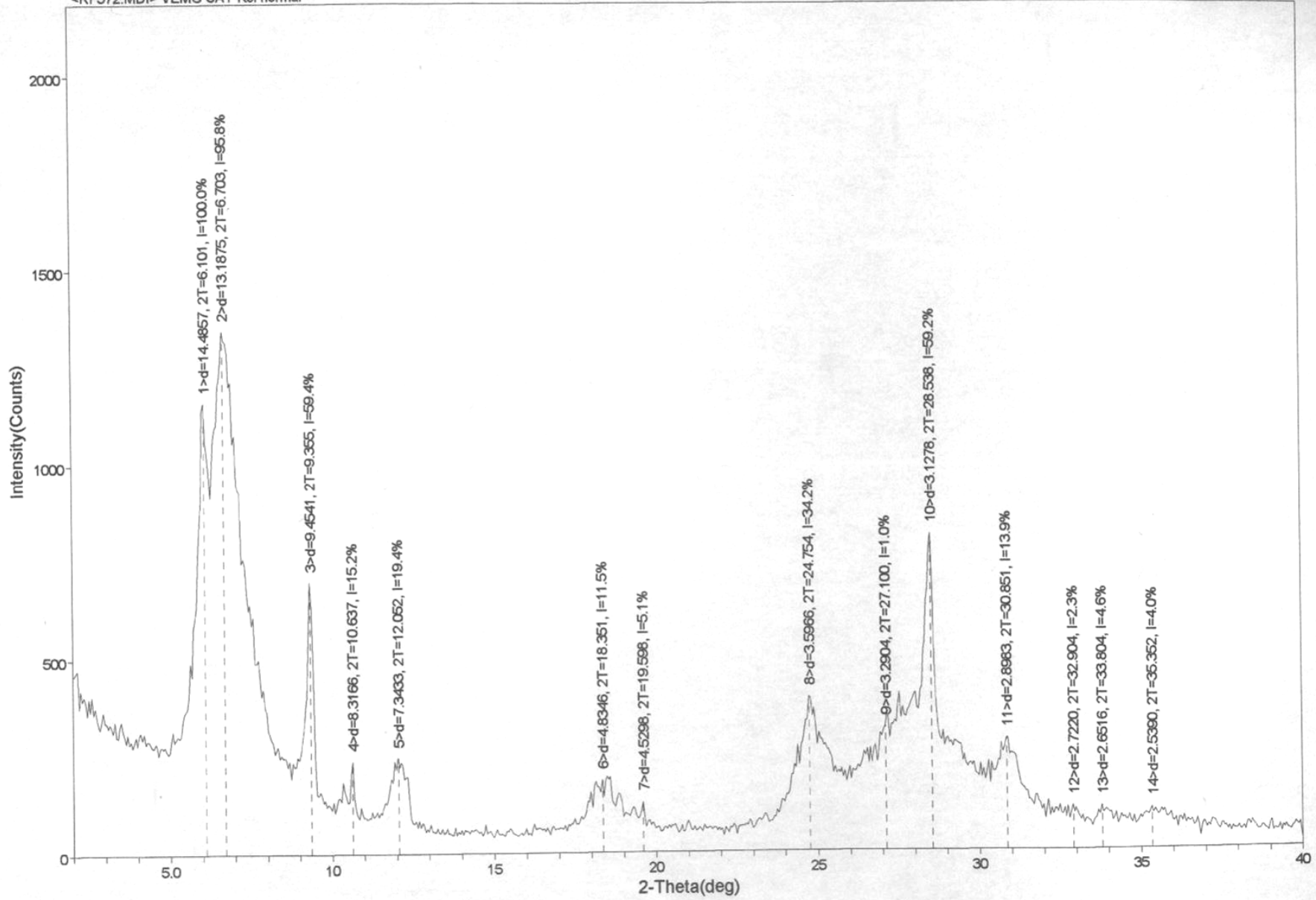


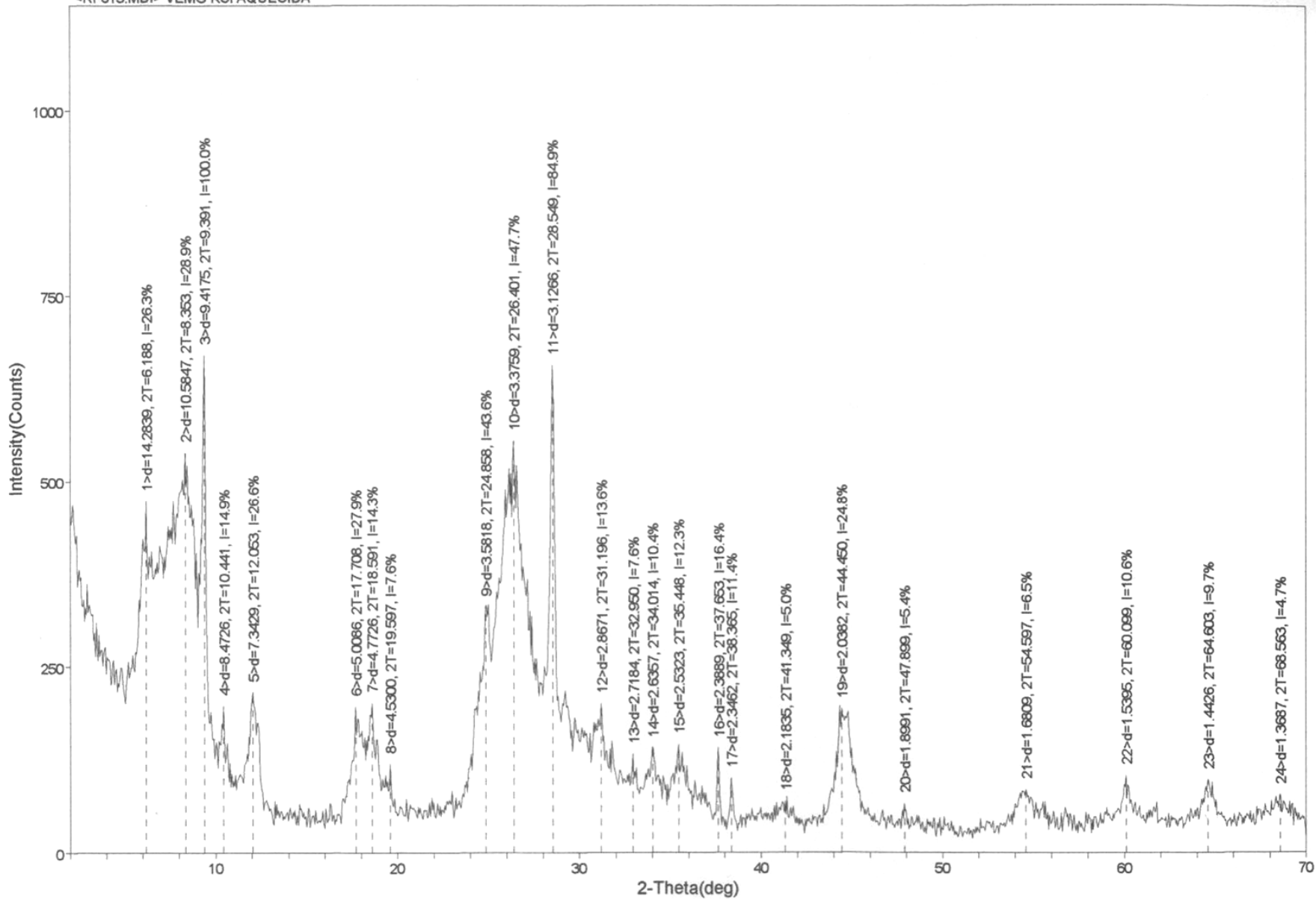
<RF624.MDI> VHFP KCl aquecida

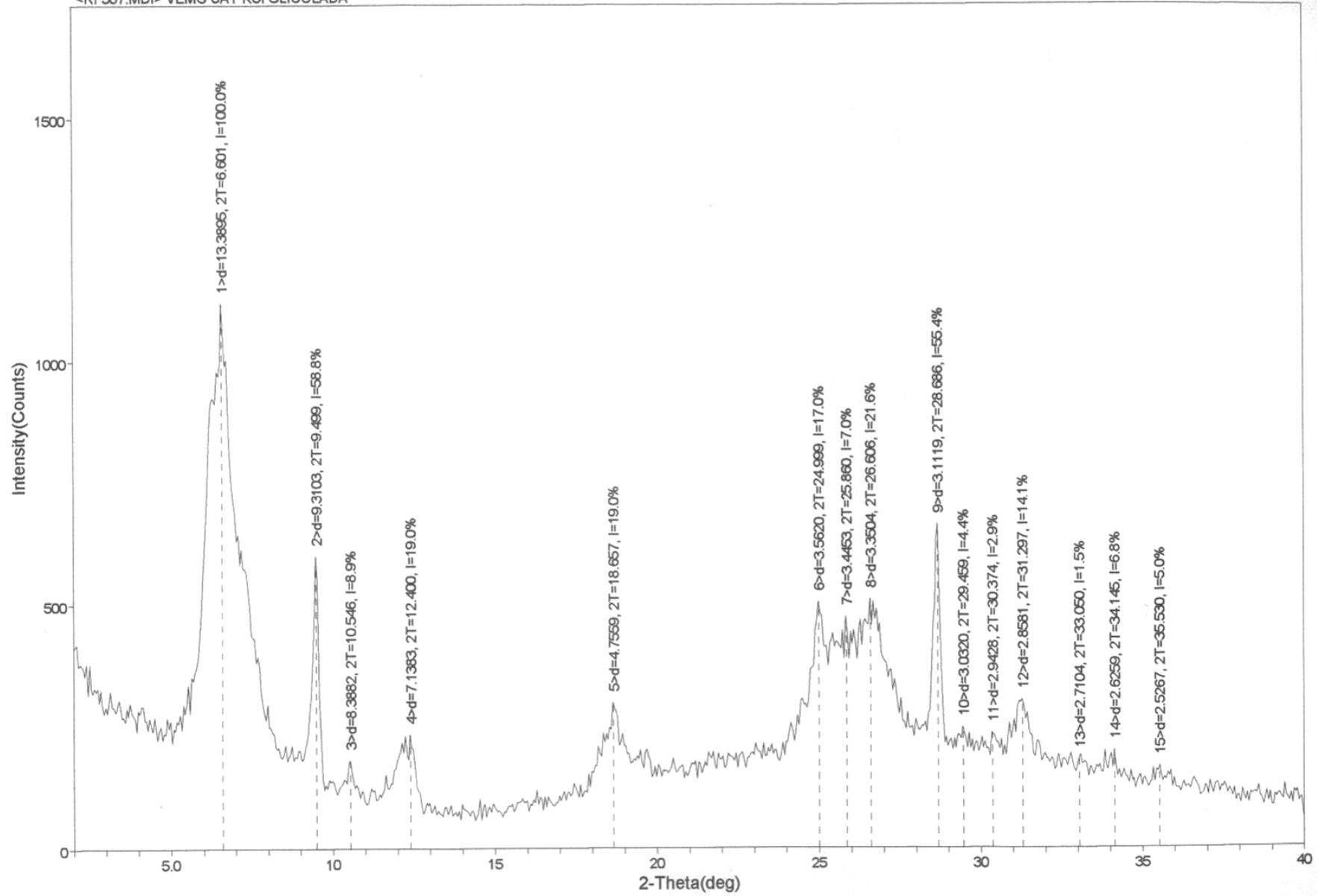


<RF593.MDI> VHFP SAT KCI GLICOLADA

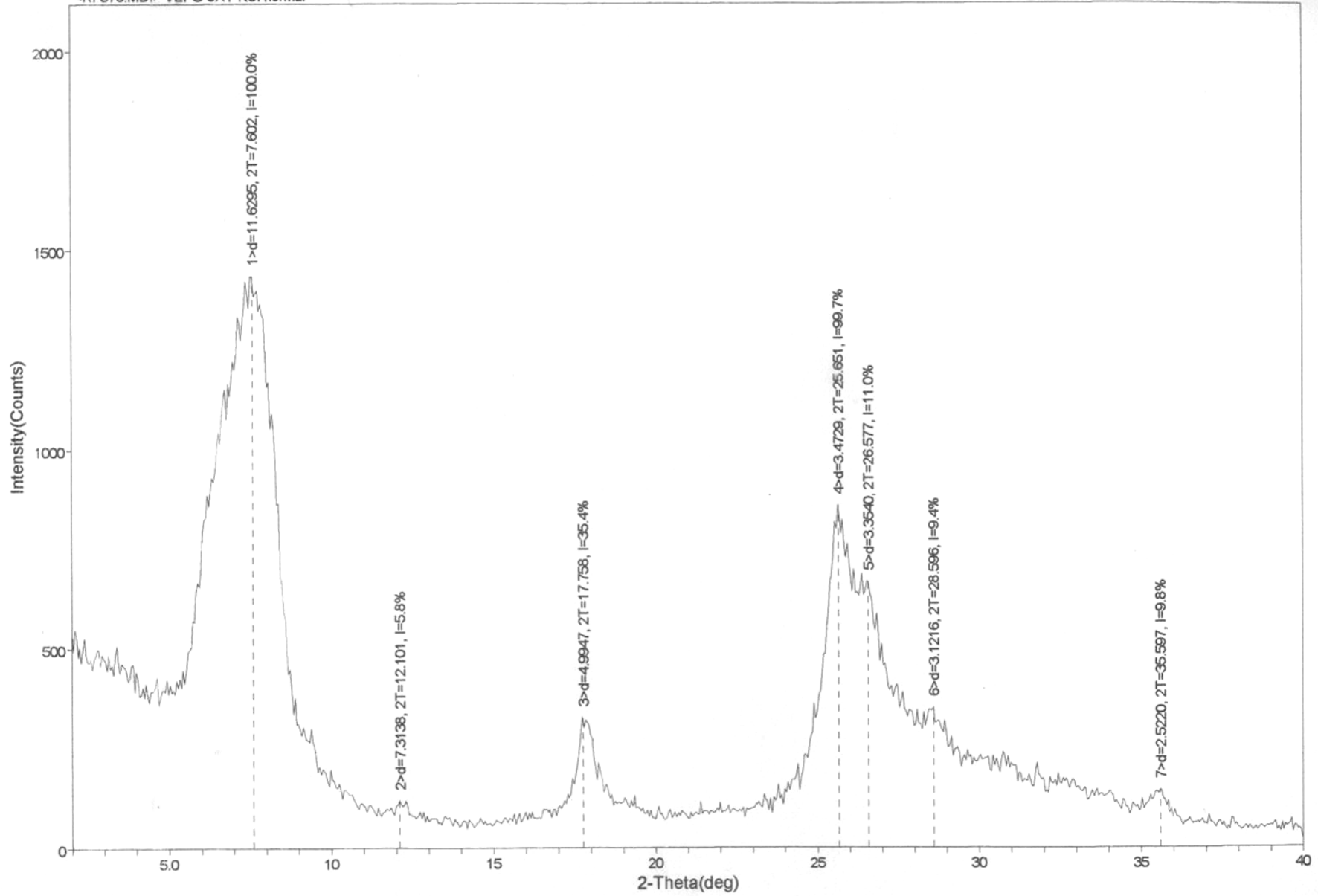


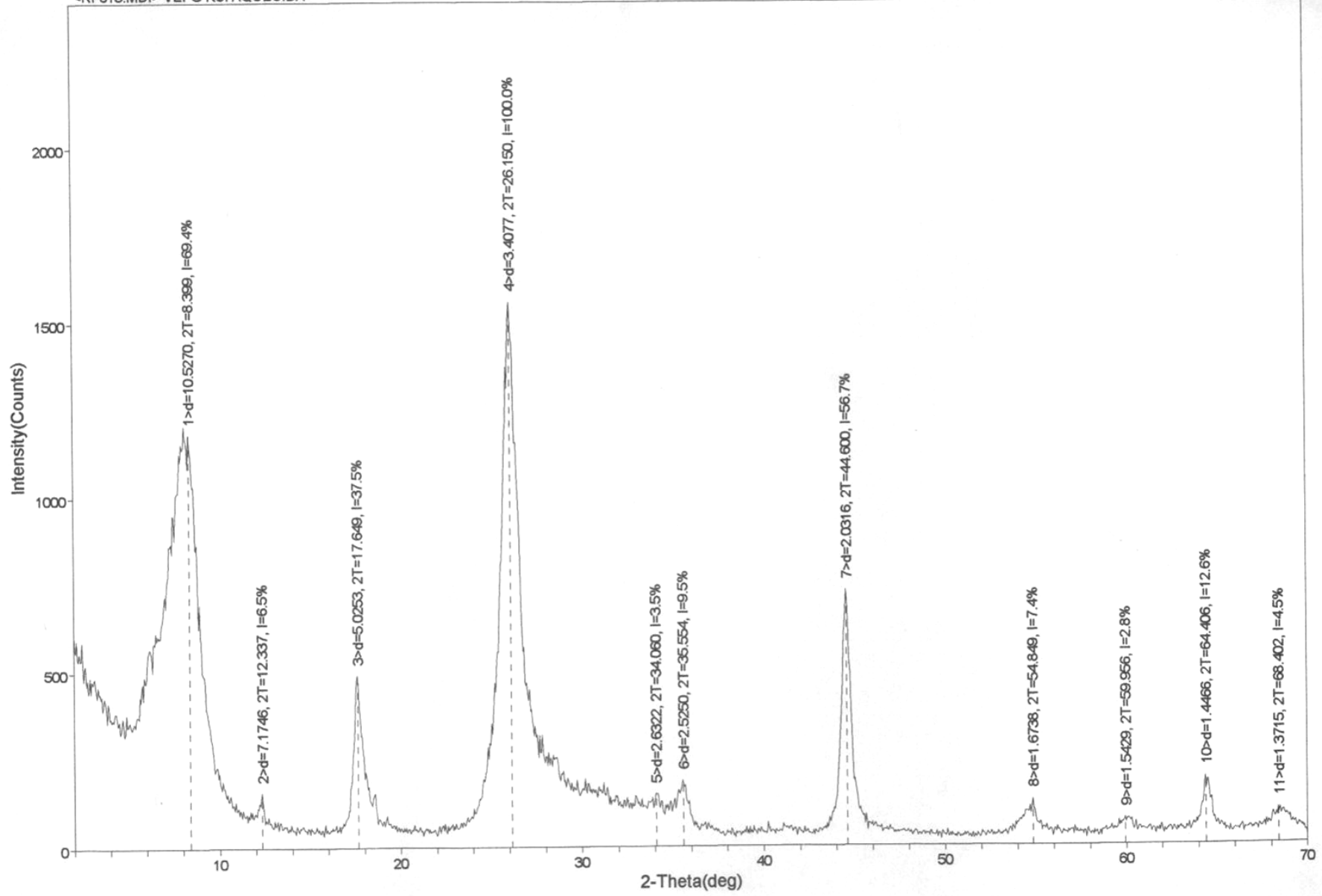


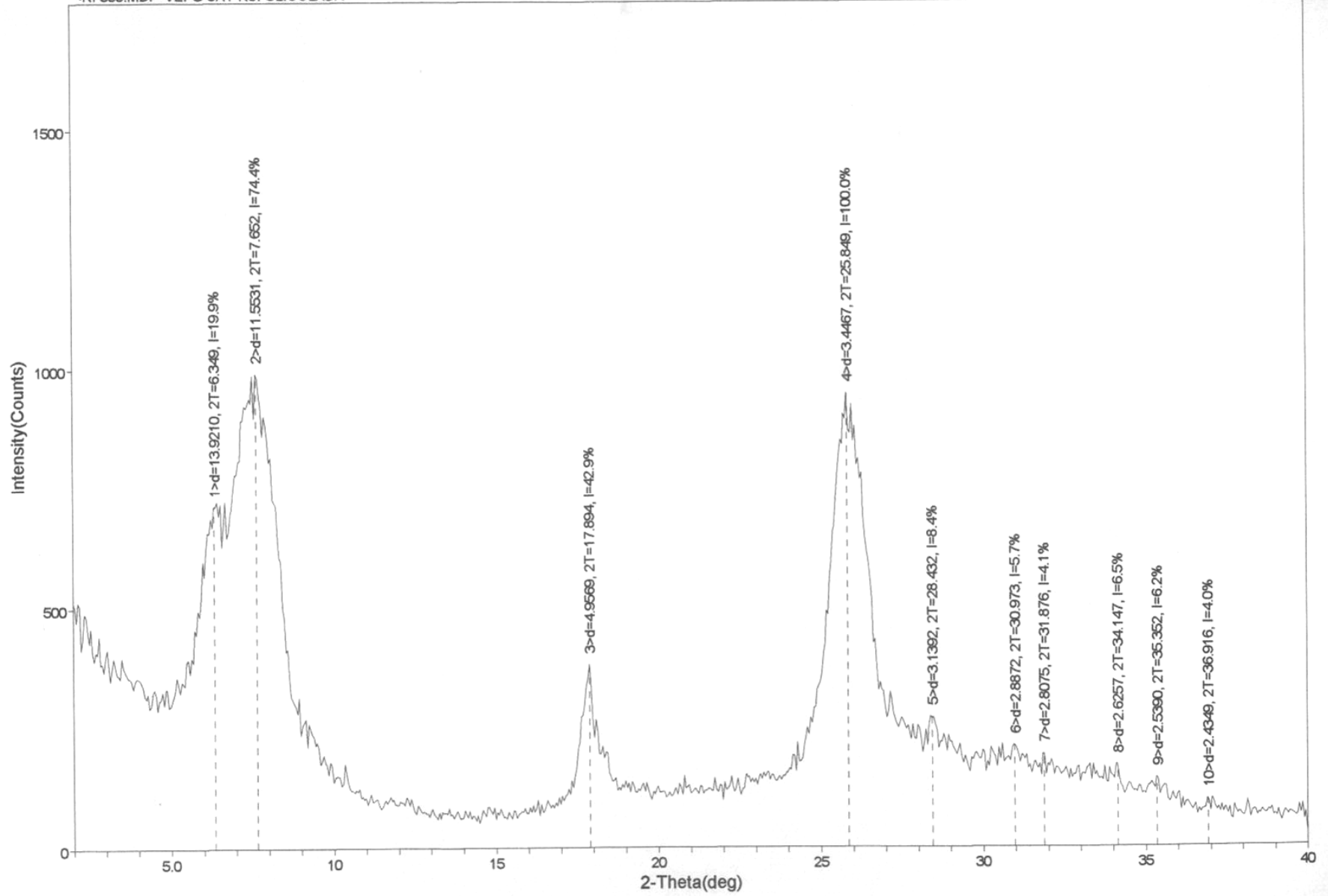




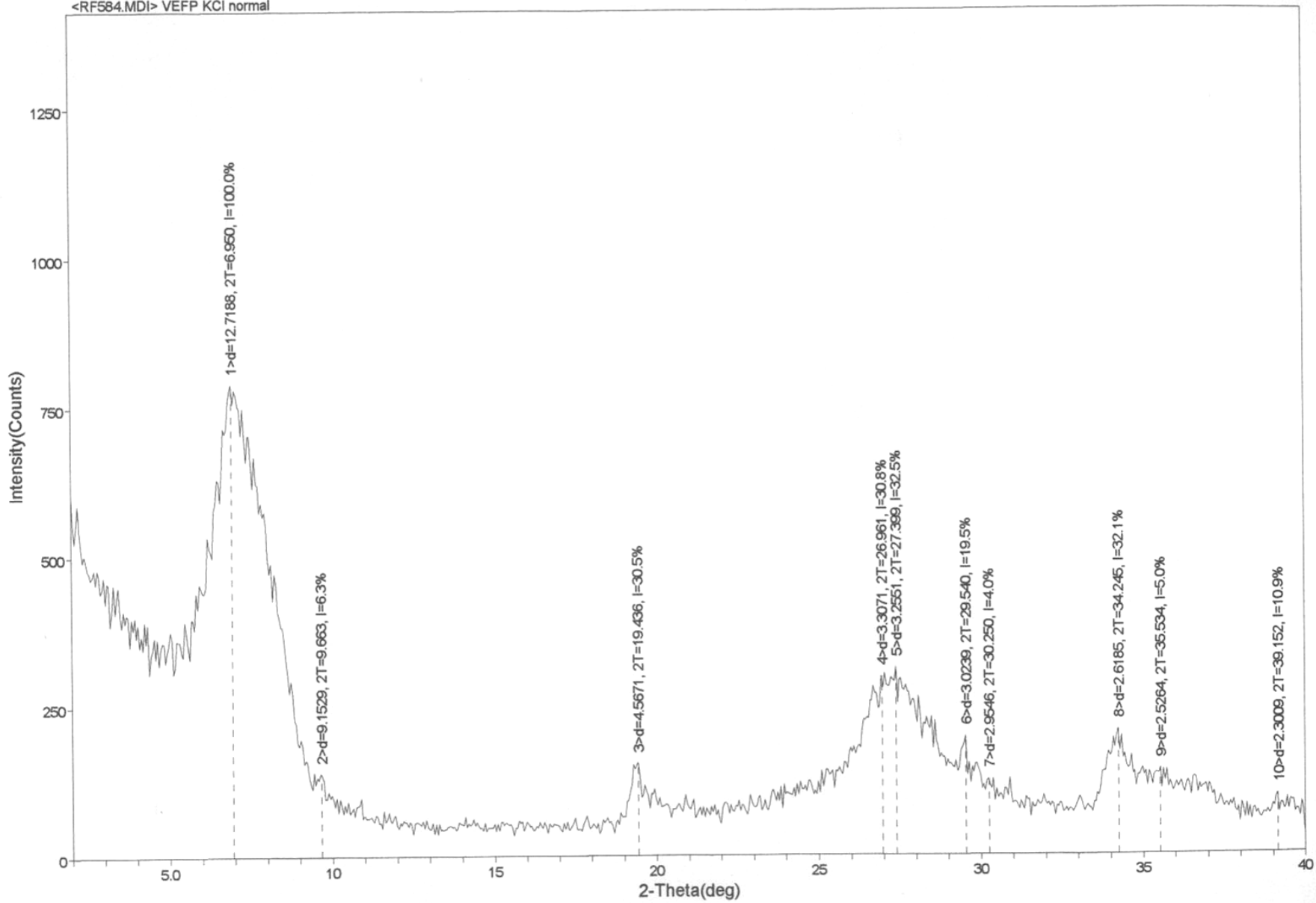
<RF576.MD> VEEG SAT KCl normal



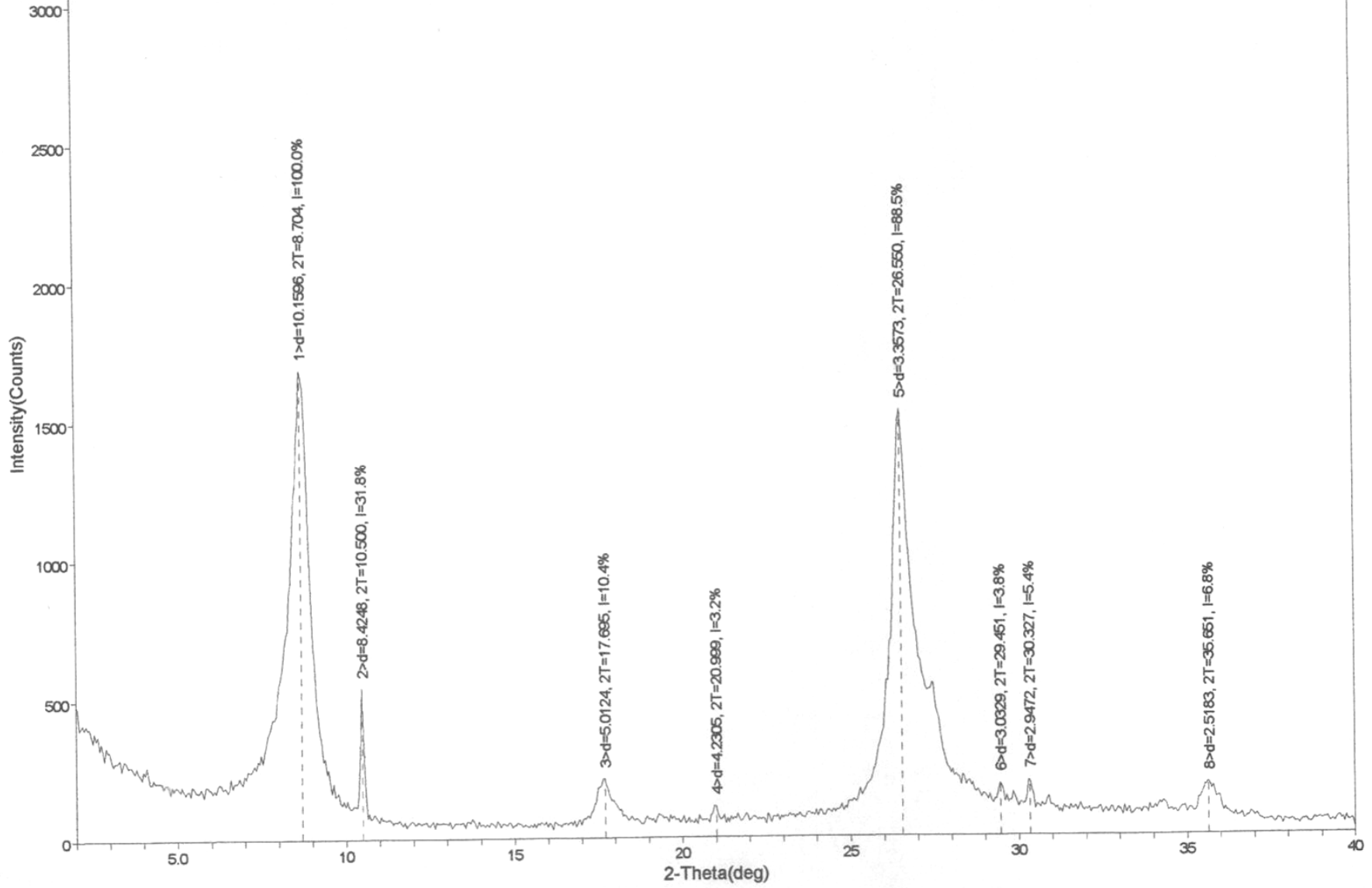




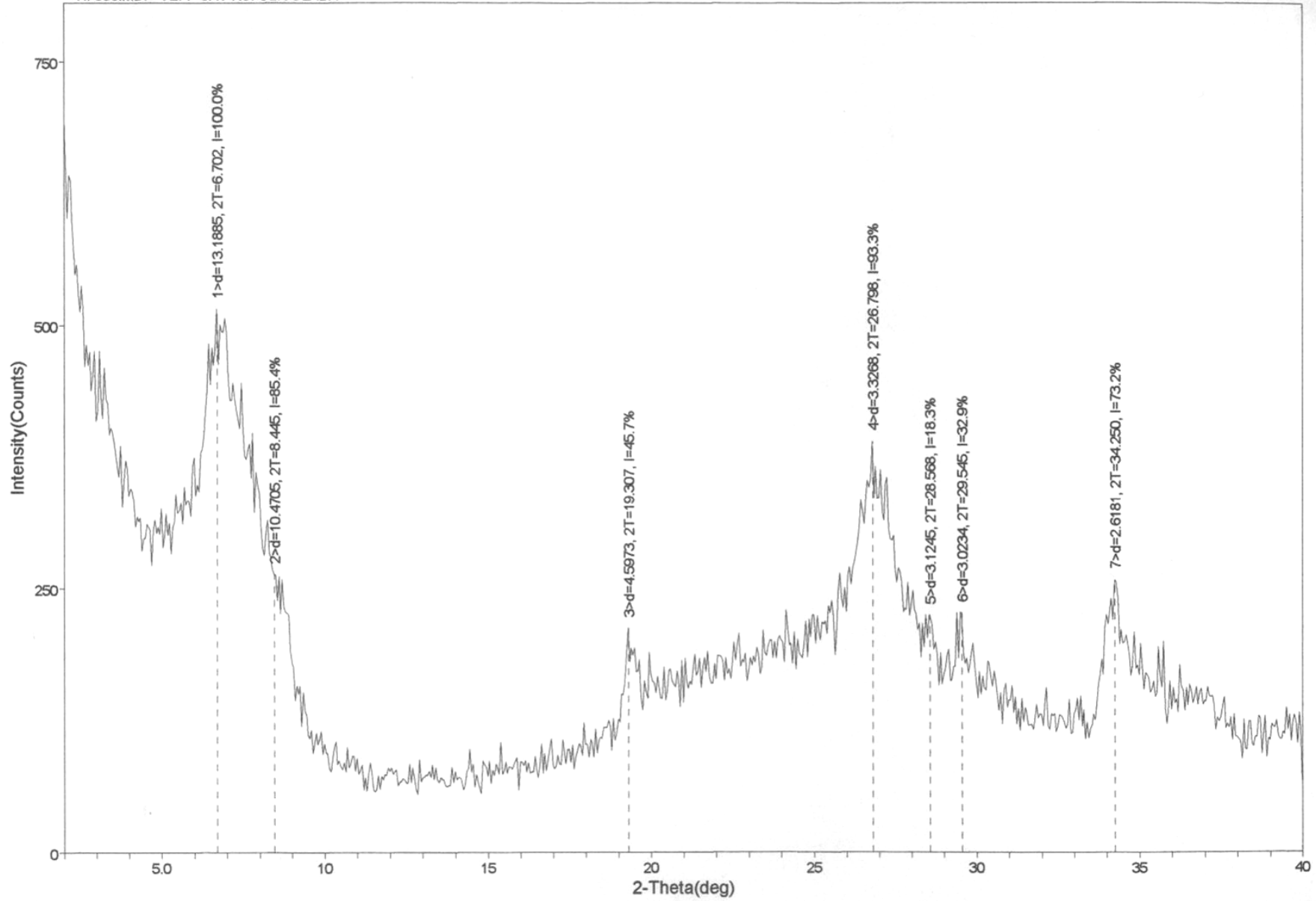
<RF584.MDI> VEPF KCI normal

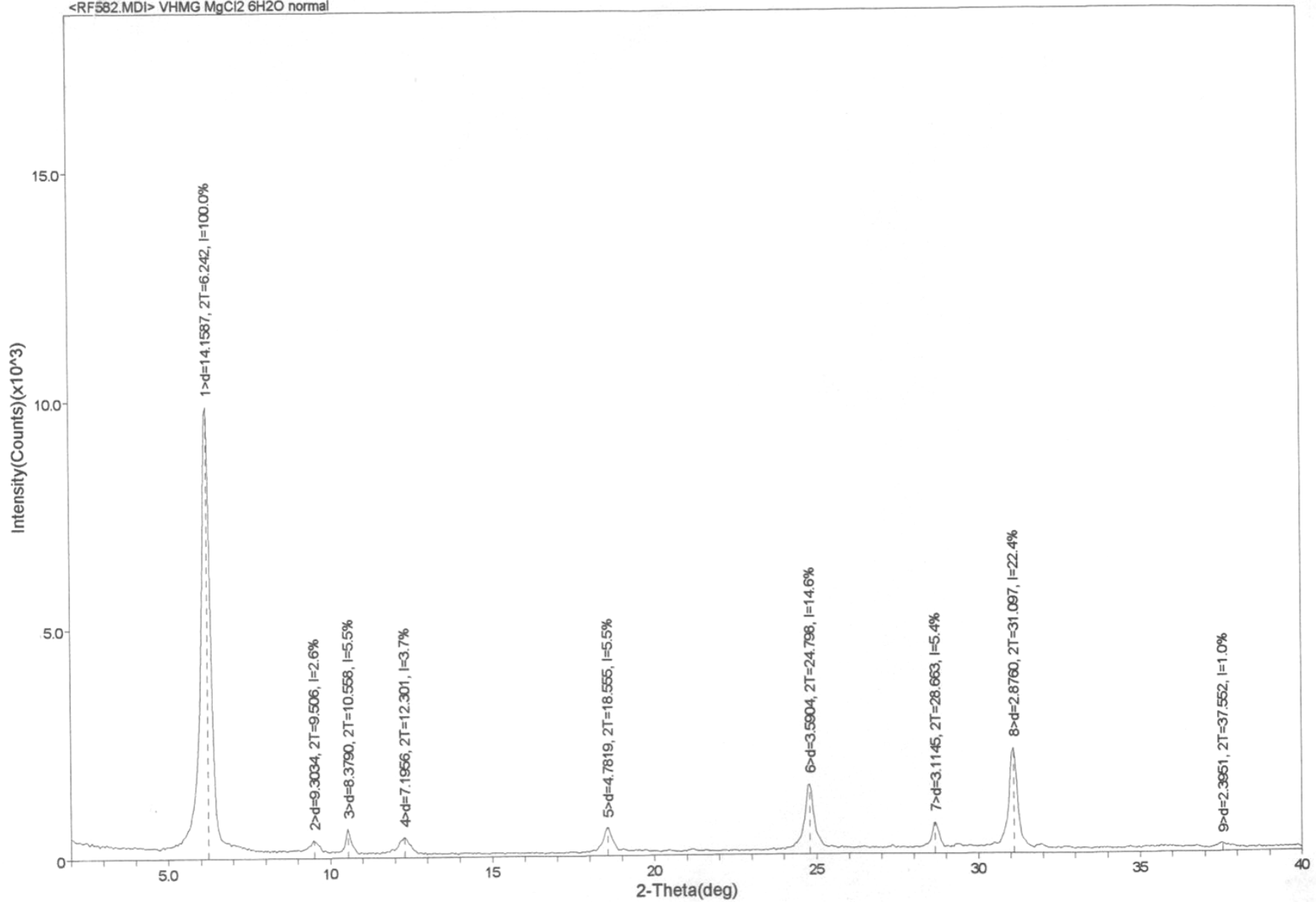


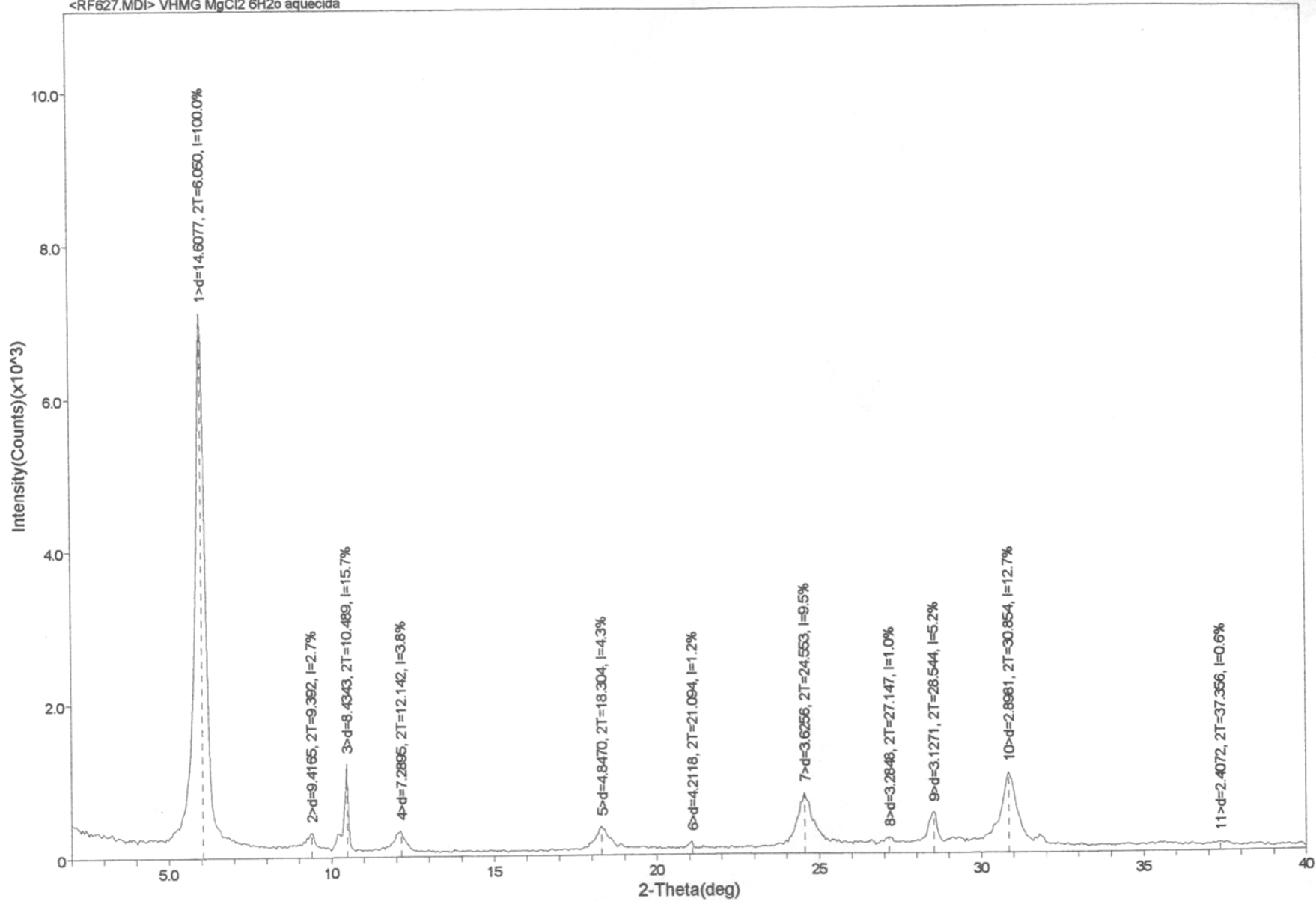
<RF625.MDI> VEFP KCl aquecida

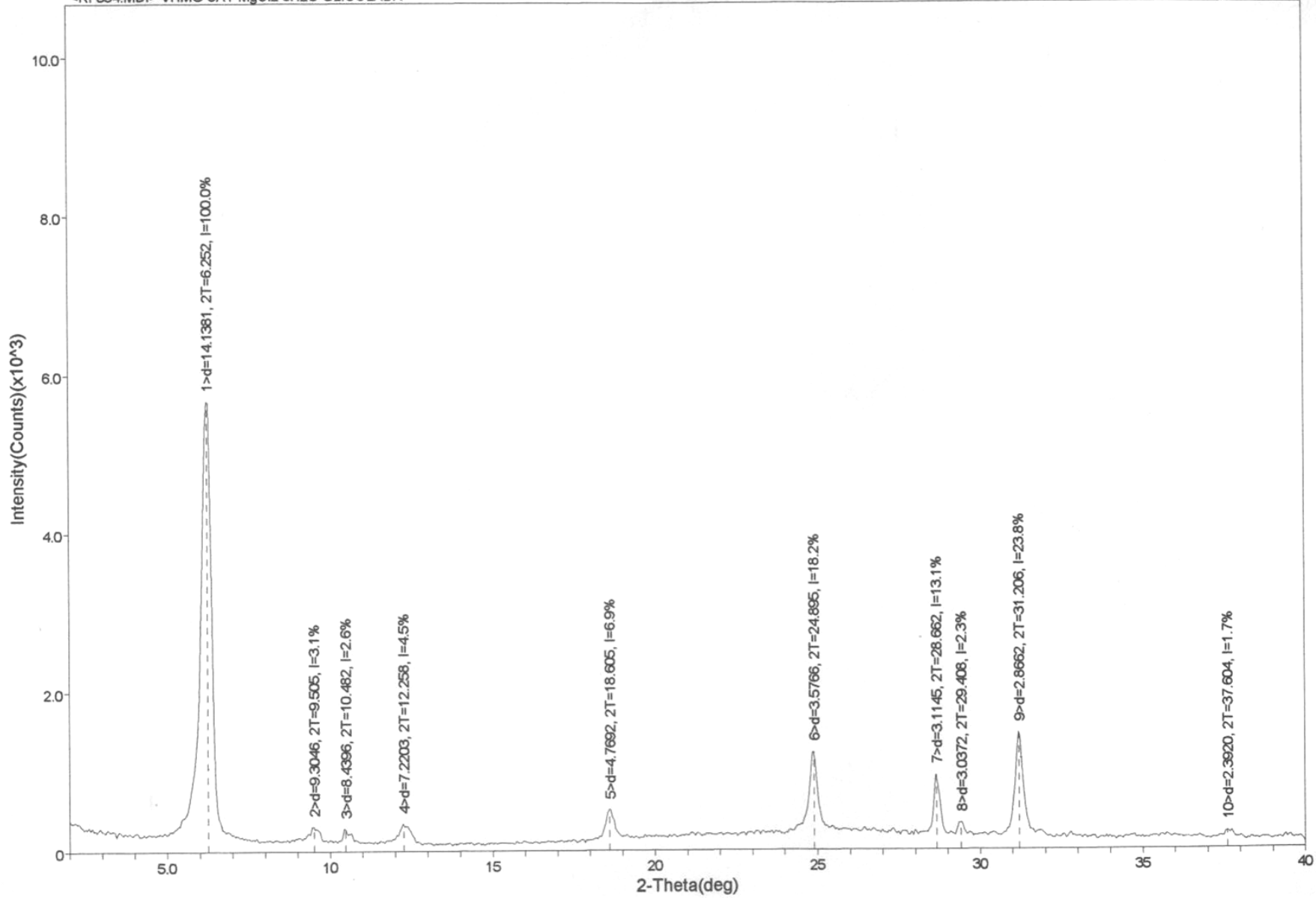


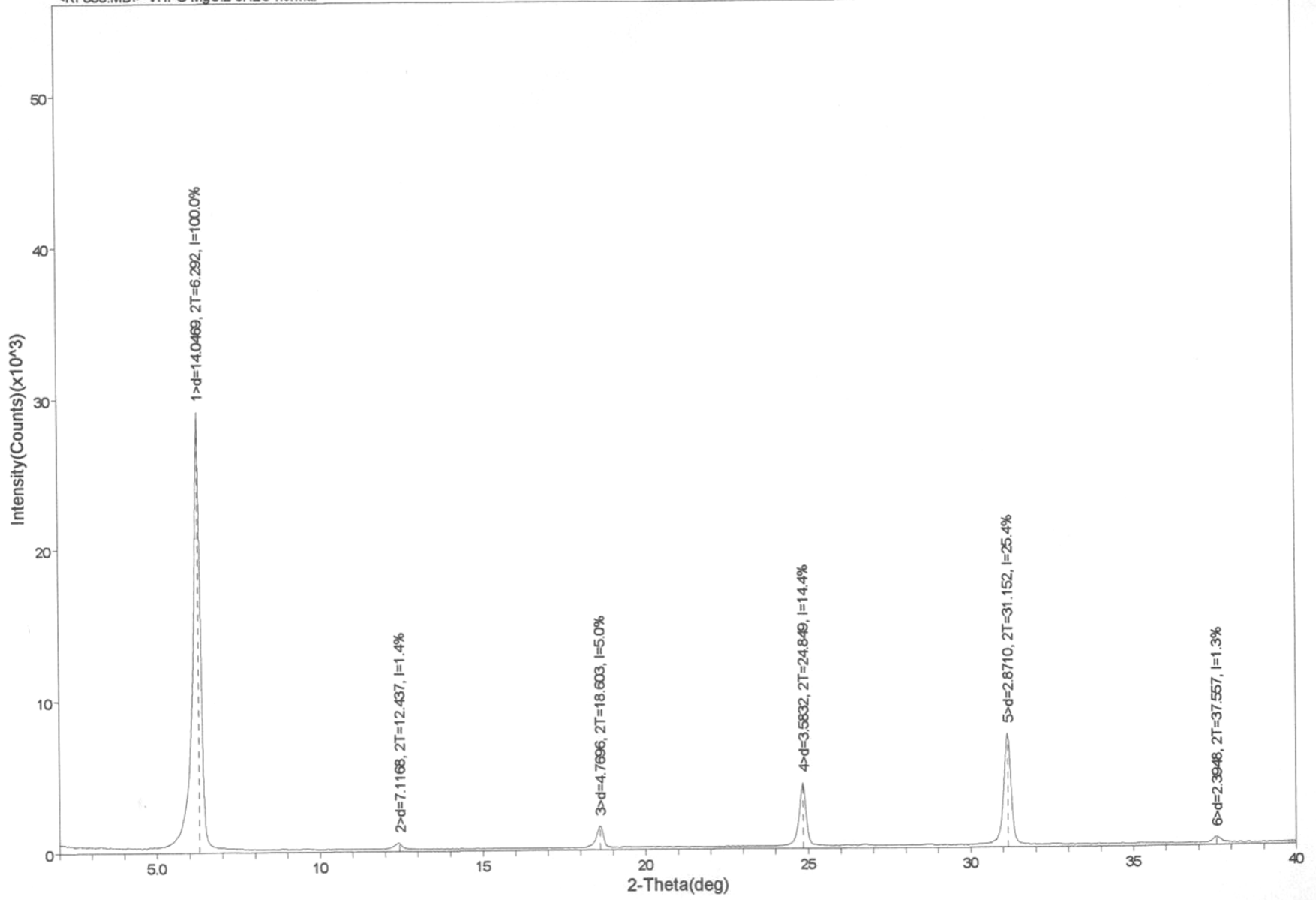
<RF596.MDI> VAFP SAT KCI GLICOLADA



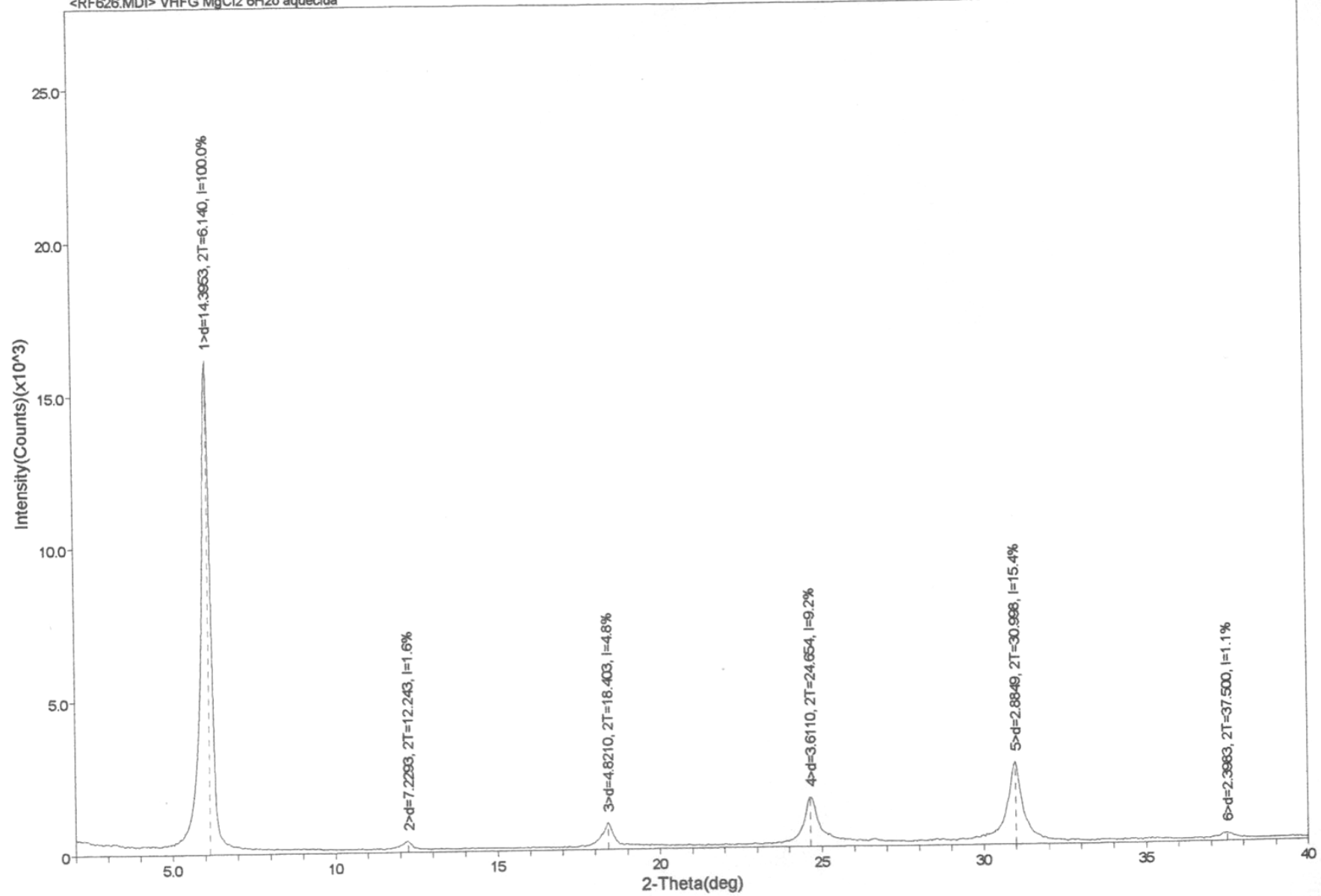




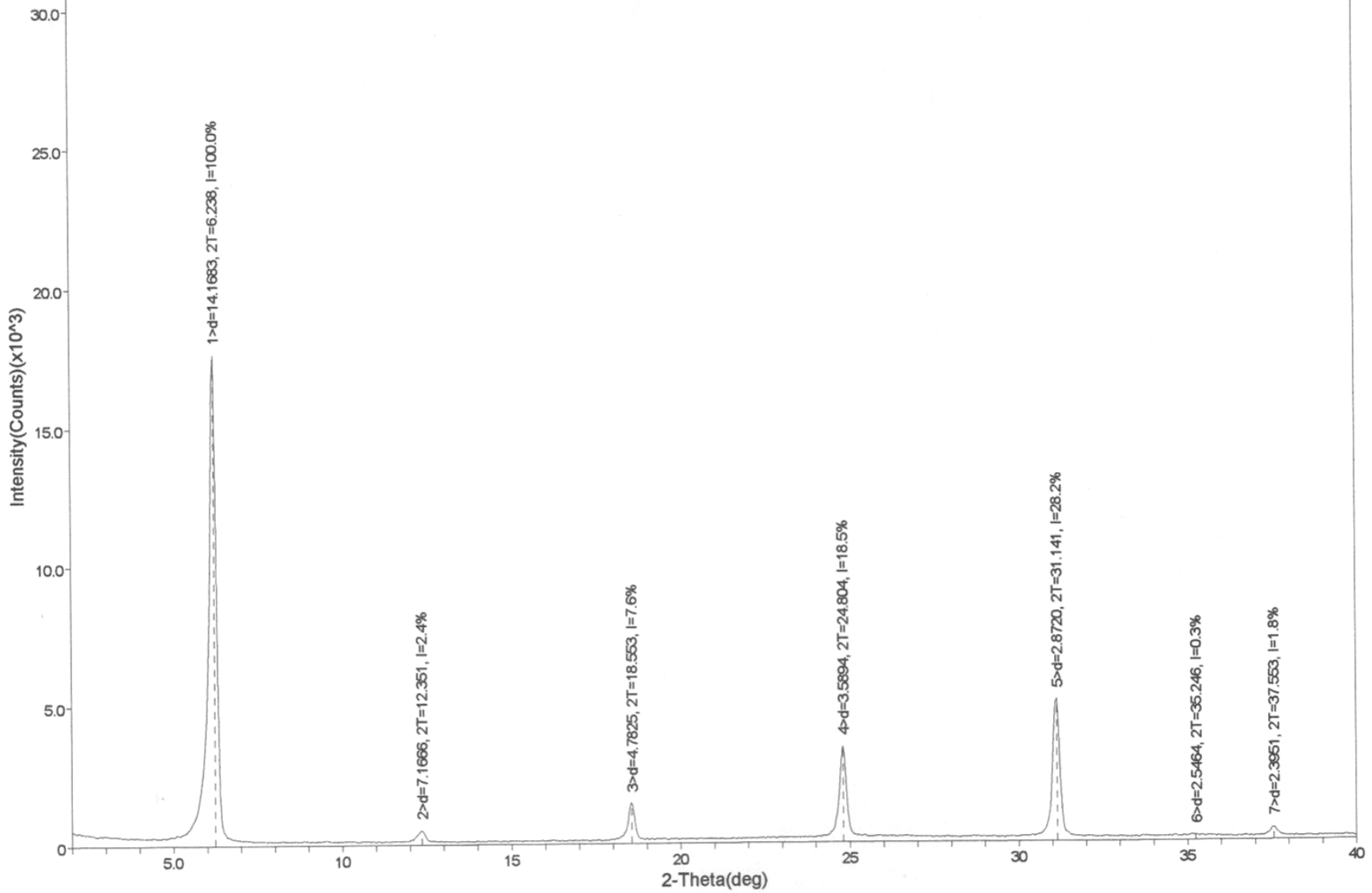




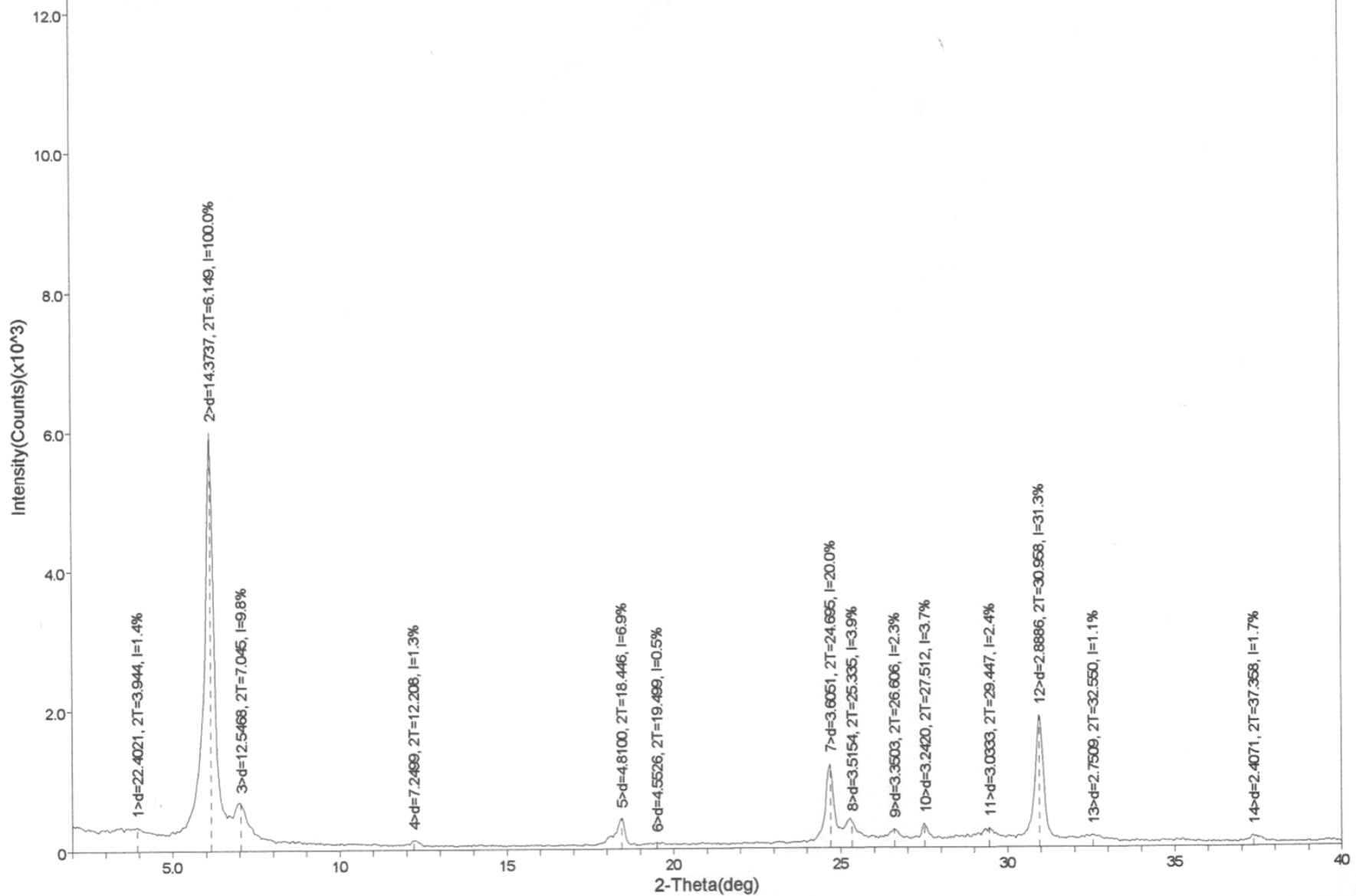
<RF626.MDI> VHFG MgCl2 6H2o aquecida

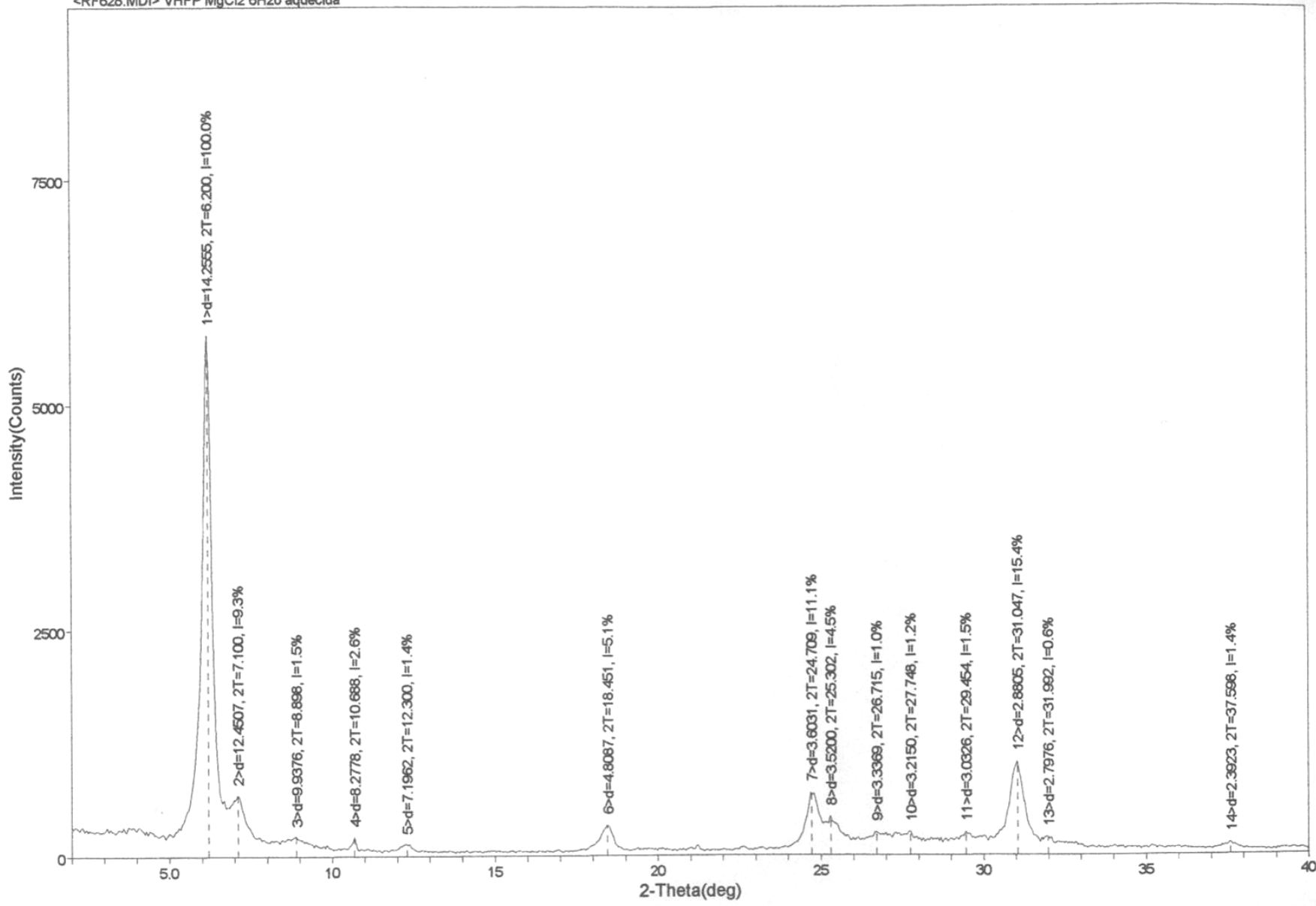


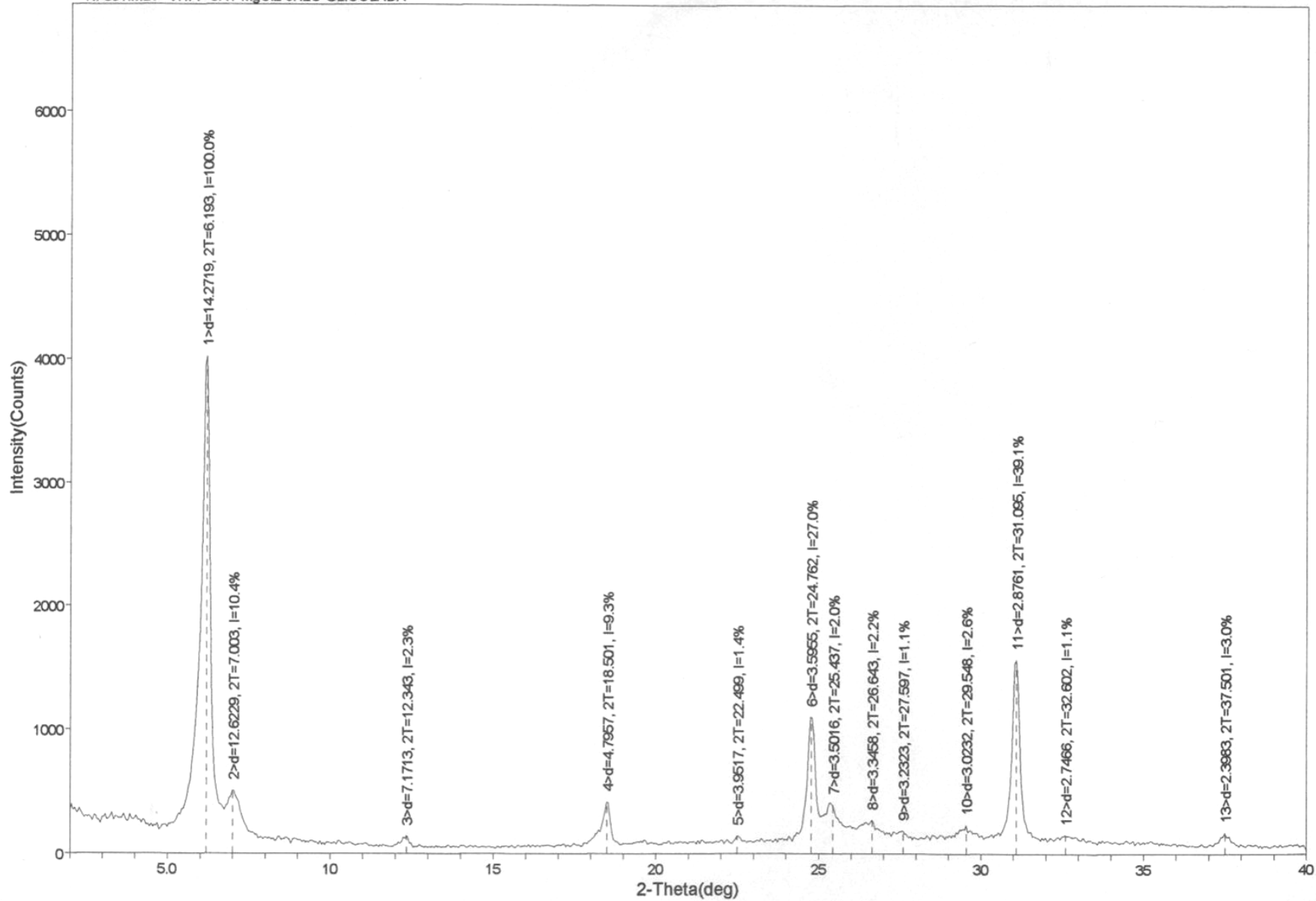
<RF592.MDI> VHFG Mg Cl2 6H2O GLICOLADA

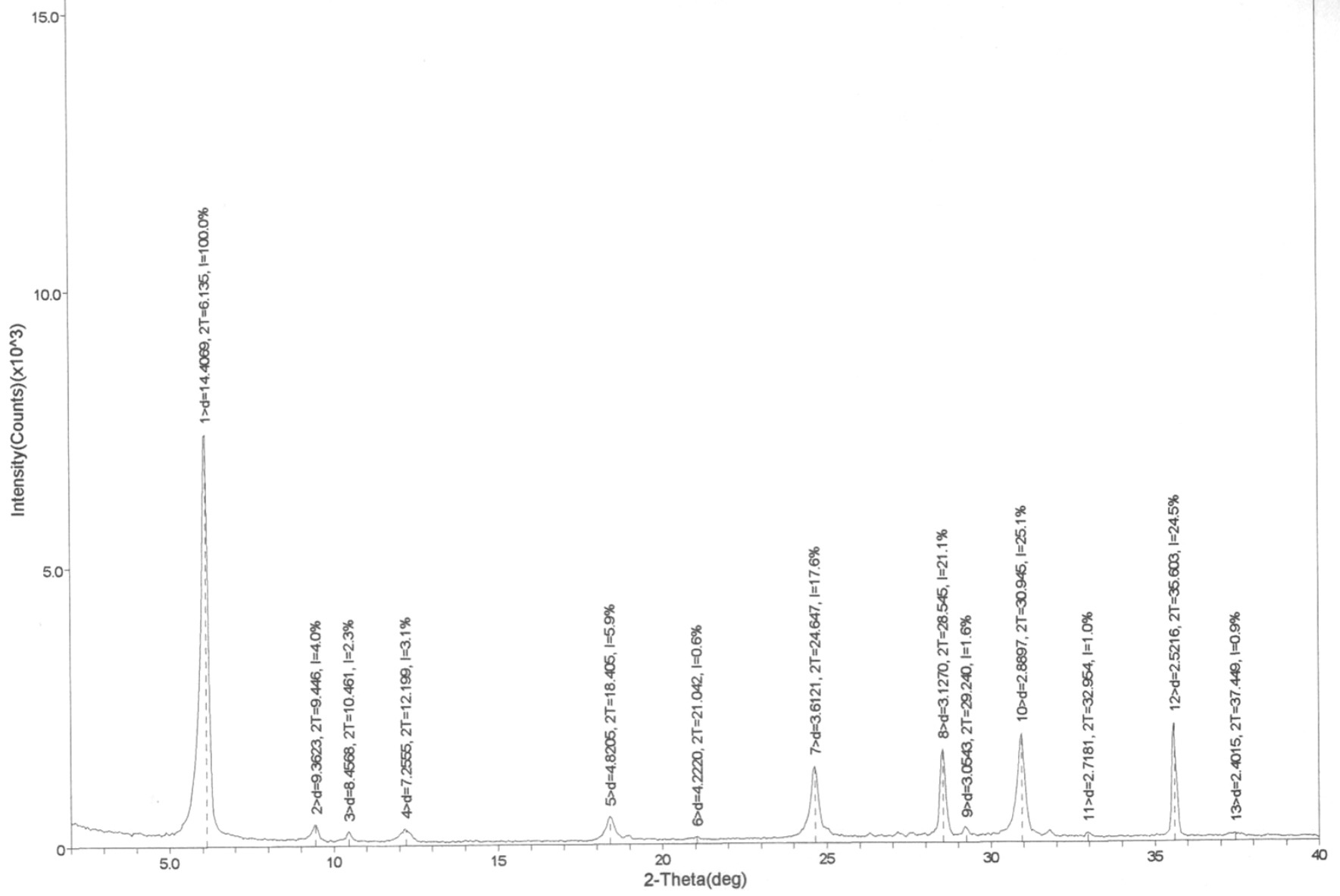


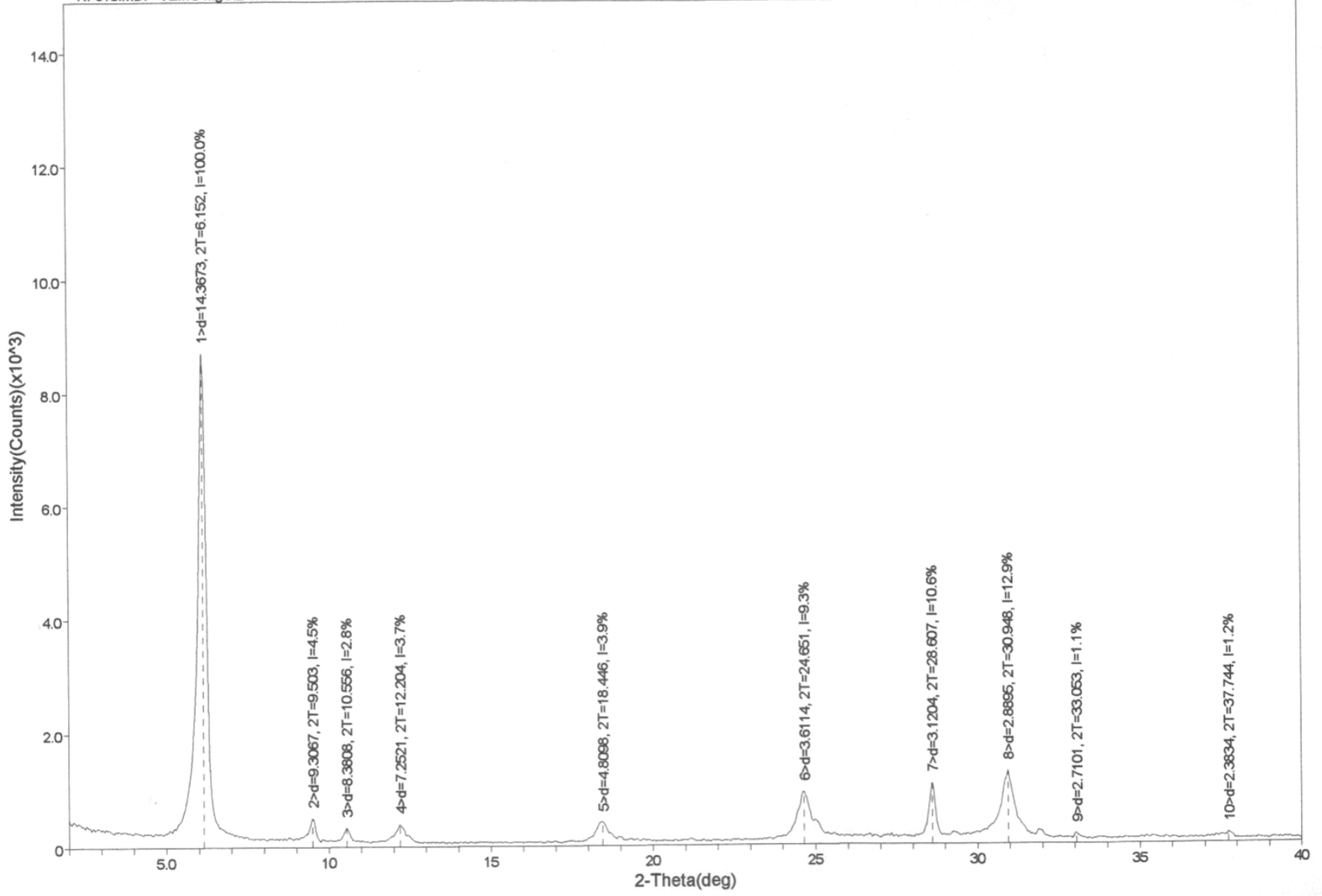
<RF579.MDI> VHFP SAT Mg Cl 2 normal



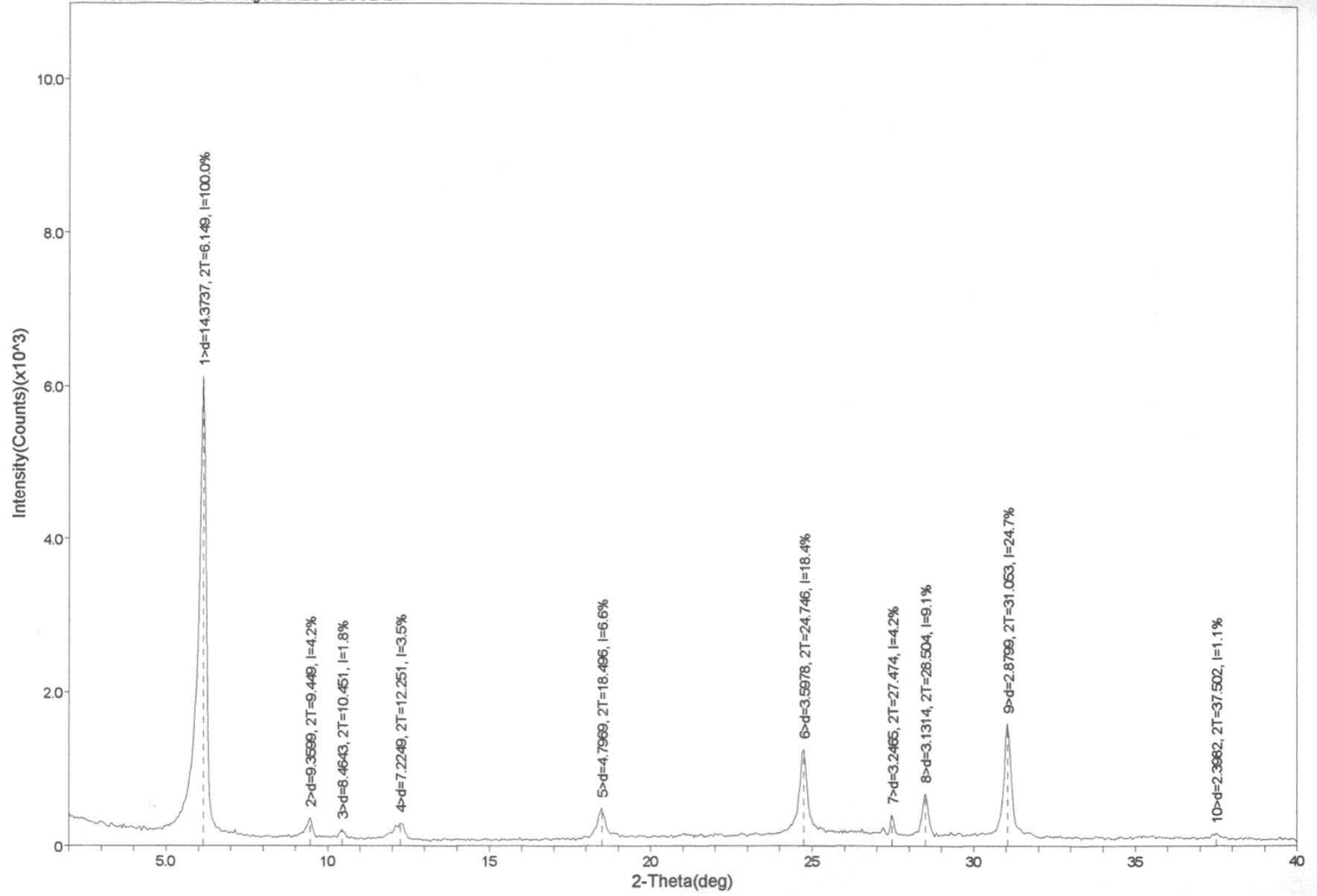




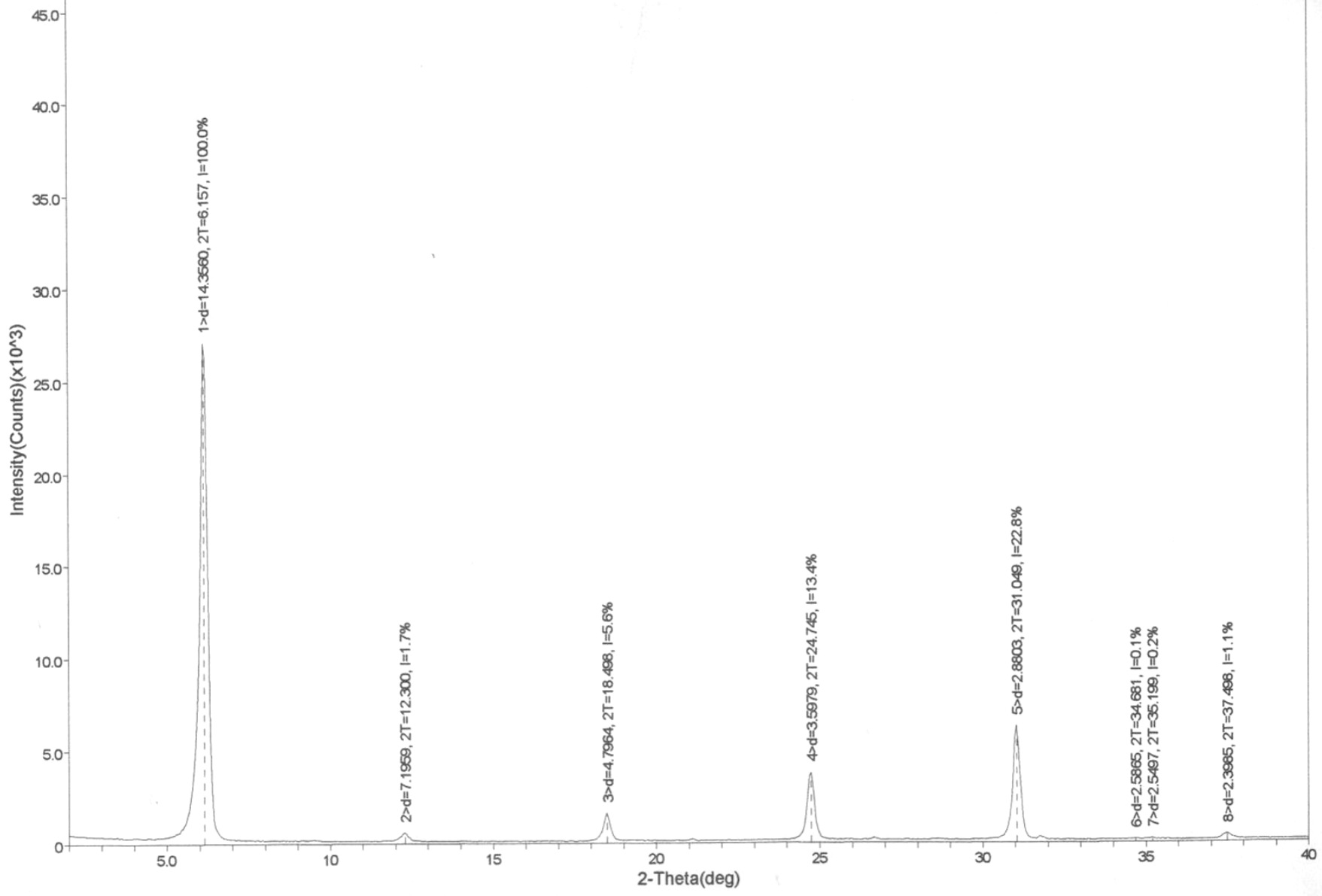


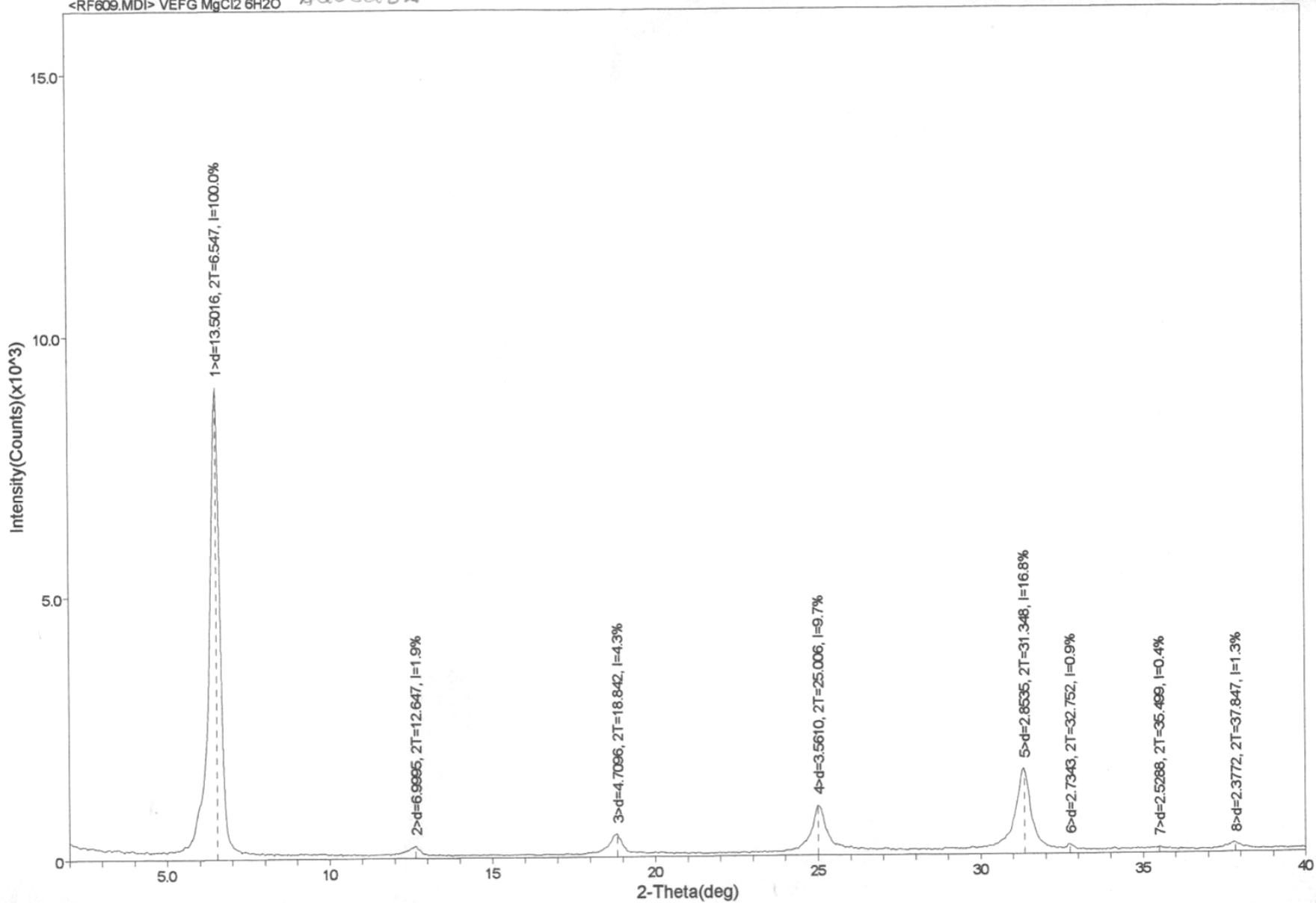


<RF589.MDI> VEMG SAT MgCl2 6H2O GLICOLADA

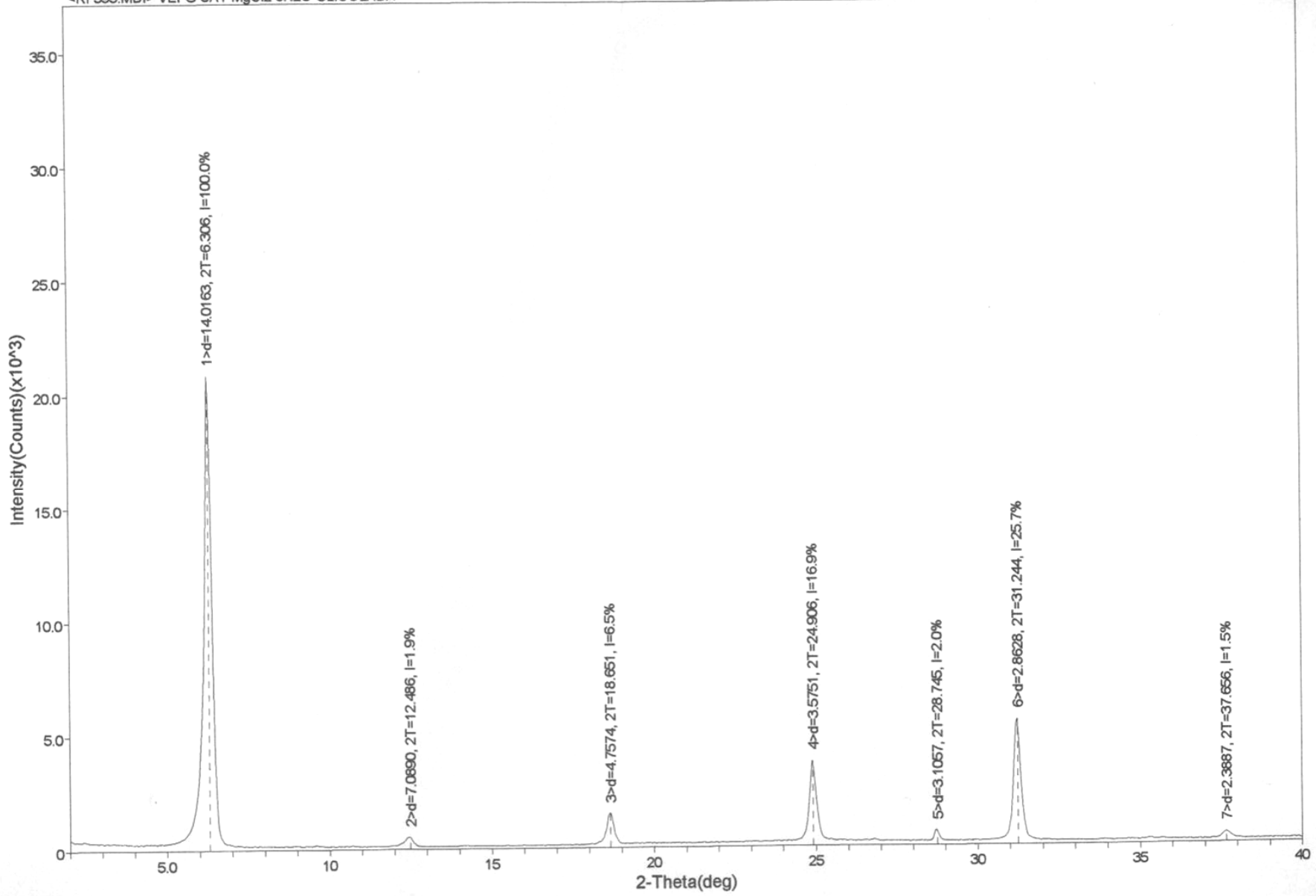


<RF583.MDI> V6FG MgCl2 6H2O normal

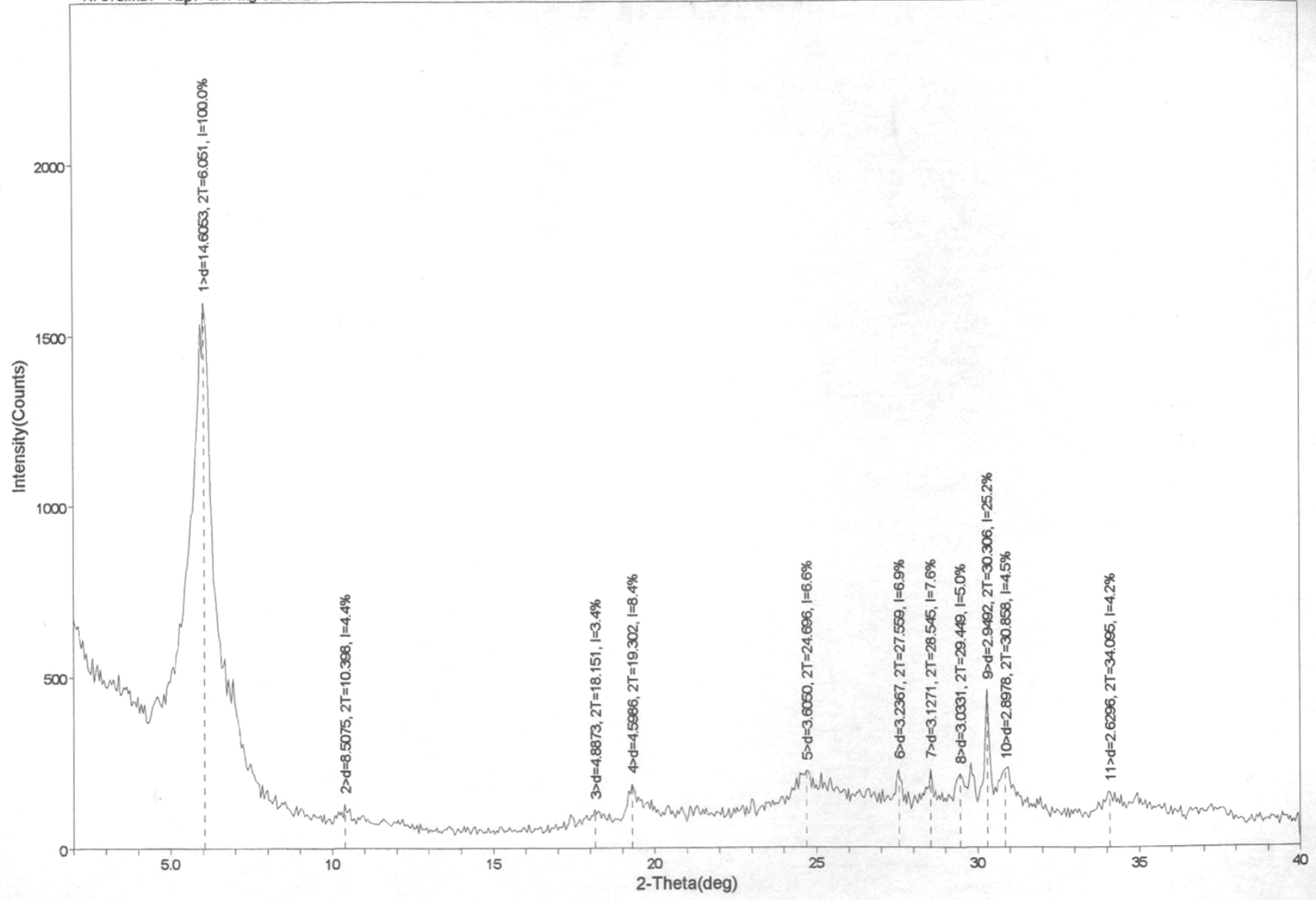


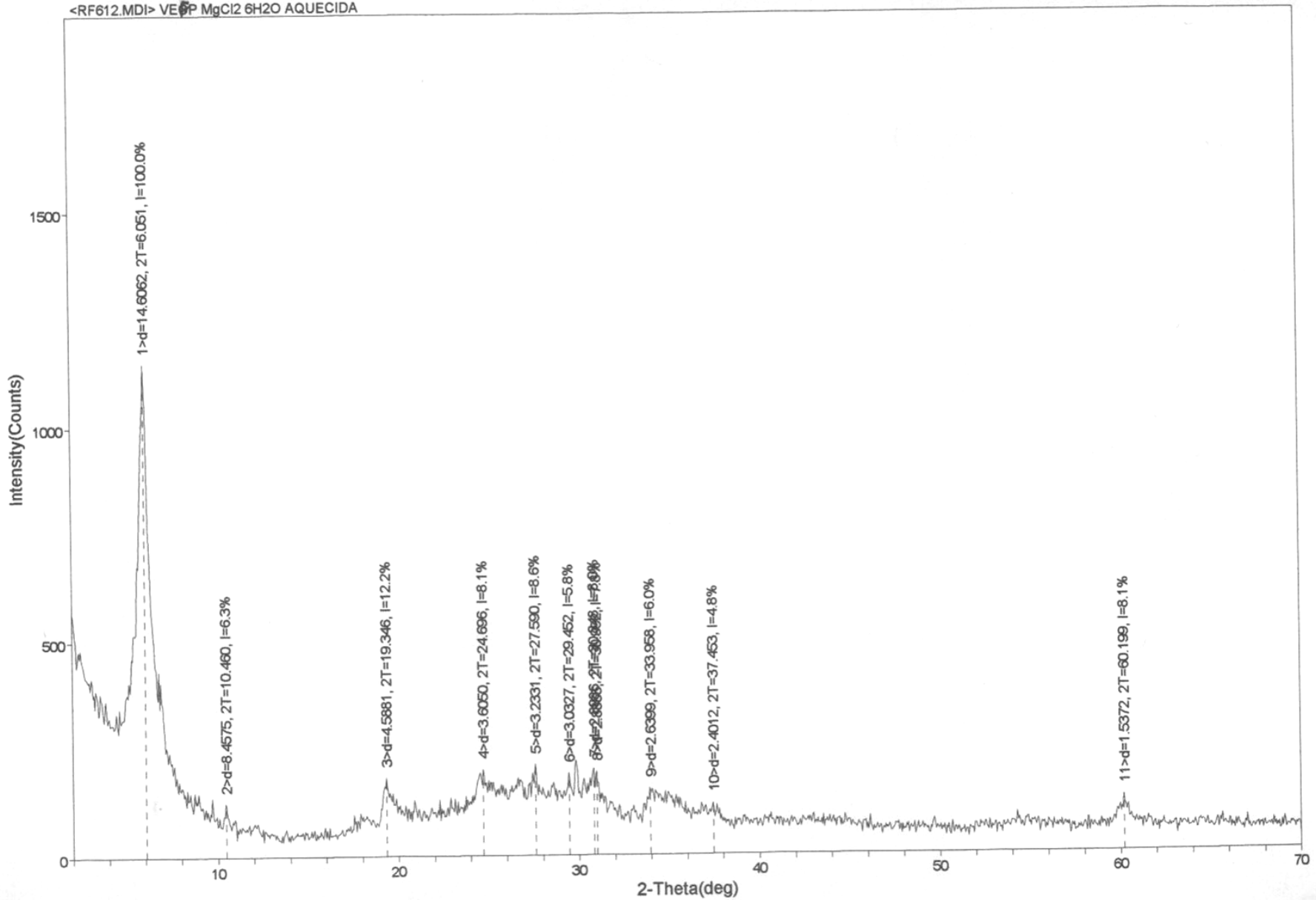


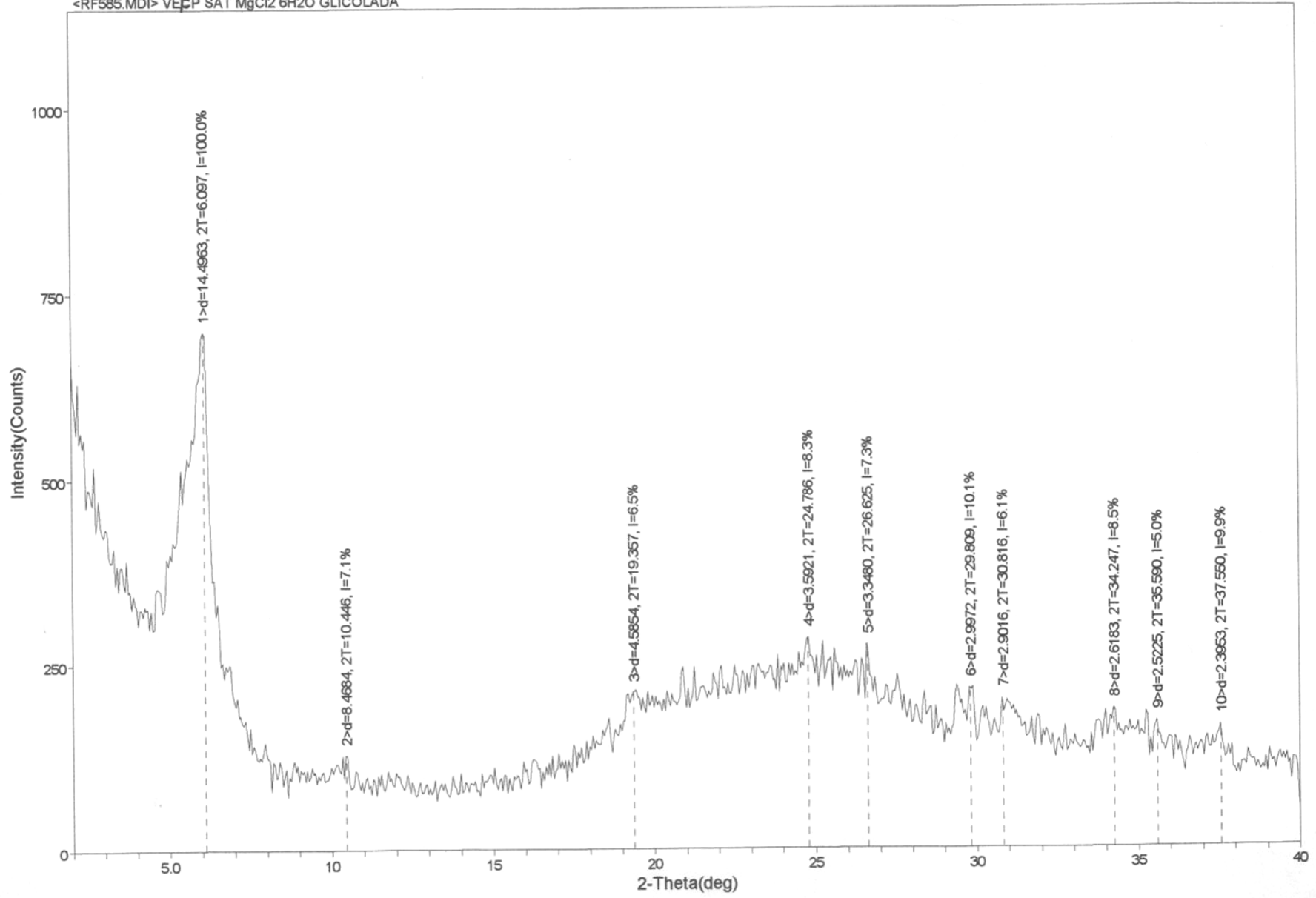
<RF595.MDI> VEEG SAT MgCl2 6H2O GLICOLADA



ADKHAL







Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)