



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

ANA PAULA LEMOS SOUZA

**ESTUDO COMPARATIVO DE DIFERENTES SAIS ORGÂNICOS NA
ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA PARA APLICAÇÃO COMO
ADSORVENTE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

**CAMPINA GRANDE – PB
2016**

ANA PAULA LEMOS SOUZA

**ESTUDO COMPARATIVO DE DIFERENTES SAIS ORGÂNICOS NA
ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA PARA APLICAÇÃO COMO
ADSORVENTE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Graduação em Química Industrial.

Área de concentração: Engenharia.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Edilane Laranjeira.

**CAMPINA GRANDE – PB
2016**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

S729e Souza, Ana Paula Lemos.

Estudo comparativo de diferentes sais orgânicos na organofilização da argila bentonita para aplicação como adsorvente de compostos orgânicos [manuscrito] / Ana Paula Lemos Souza. - 2016.

47 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Profa. Dra. Edilane Laranjeira, Departamento de Química".

1. Argilas organofílicas. 2. Sal Quaternário de amônio. 3. Adsorção. 4. Compostos orgânicos. I. Título.

21. ed. CDD 660.284235

ANA PAULA LEMOS SOUZA

**ESTUDO COMPARATIVO DE DIFERENTES SAIS ORGÂNICOS NA
ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA PARA APLICAÇÃO COMO
ADSORVENTE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

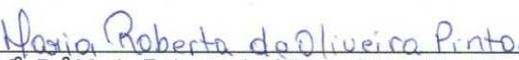
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Estadual da
Paraíba, como requisito para a obtenção
do título de Graduação em Química
Industrial.

Aprovada em: 24/10/2016

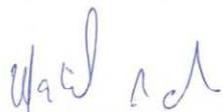
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Edilane Laranjeira (Orientador)
DQ - UEPB



Prof.^a. Dr.^a Maria Roberta de Oliveira Pinto (Examinadora)
DQ - UEPB



Prof.^a. Dr.^a. Maristela Alves Silva (Examinadora)
DQ - UEPB

Aos meus pais, pela dedicação e apoio. E aos demais familiares, que me incentivaram ao longo dessa trajetória. DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais **Graça Lemos e Leandro**, por todo apoio e esforço em me dar uma educação digna, me ensinando e ajudando sempre a lutar pelos meus objetivos e realizá-los e por todo o amor que sempre demonstraram ter por mim.

Ao meu irmão **Pedro Luiz** e demais familiares, em especial meus tios **Floriano e Kátia**, meus primos **Ana Karolina e Floriano Júnior** por todo incentivo e ajuda que sempre me foi dado.

À minha professora orientadora **Edilane Laranjeira**, pelas oportunidades concedidas durante minha graduação, pelos ensinamentos transmitidos ao decorrer do curso e da elaboração deste trabalho.

Aos demais professores que foram importantes em toda minha trajetória acadêmica, em especial à professora **Maria Roberta de Oliveira Pinto** pelas oportunidades que me foram dadas, pelo incentivo e por todo o ensinamento.

À Universidade Estadual da Paraíba, aos funcionários que contribuíram para a minha formação.

À **Mayla Dantas** por toda a ajuda, incentivo e paciência.

Aos meus amigos de classe: **Rayssa, Sabrina, Katharina, Fernanda, Raquel, Elibe e Joandson**, que sempre estiveram junto, ajudando uns aos outros durante esta caminhada, nas horas boas e de sofrimento.

Ao CERTBIO pela realização das análises de caracterizações e ao professor Gelmires da Universidade Federal de Campina Grande pela doação do reagente.

Muito Obrigada!!!

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

A presença de contaminantes orgânicos provenientes da indústria do petróleo em cursos hídricos provocam uma imensa poluição ambiental. A remoção desses poluentes se faz necessária, recorrendo-se como alternativa à adsorção em argilas modificadas quimicamente (argilas organofílicas). Este trabalho avaliou o potencial da argila bentonita organofílica como adsorvente de compostos orgânicos. Na modificação das argilas foram utilizados os sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e Cetremide). A técnica utilizada para organofilização foi a troca de cátions, na qual consiste em trocar cátions interlamelares (Na^+) presentes na estrutura da argila por cátions do sal quaternário de amônio. As argilas modificadas e não modificada foram caracterizadas através das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA). Os dados obtidos confirmaram a obtenção de bentonitas organofílicas. Os resultados referentes ao teste de inchamento de Foster comprovaram o caráter hidrofóbico da argila organofílica, diante das expansões observadas, principalmente para o inchamento com agitação, mostrando, seu potencial para ser utilizada como adsorvente dos solventes orgânicos testados. Os testes de Capacidades de Adsorção comprovaram as melhores eficiências das argilas organofilizadas com os sais quaternários de amônio em relação à argila na sua forma natural, independente do solvente utilizado.

Palavras-Chave: Argilas Organofílicas, Sal Quaternário de amônio, adsorção.

ABSTRACT

The presence of organic contaminants from the oil industry on water resources cause a huge environmental pollution. Removing these pollutants is required if using as an alternative to the adsorption of chemically modified clays (organoclays). This study evaluated the potential of bentonite organoclay as sorbent of organic compounds. The modification of clay was used the quaternary ammonium salts (Praepagen, Dodigen and Cetremide). The technique used was organophilization exchanging cations, which consists in exchanging the interlayer cations (Na^+) present in the clay structure by cations of the quaternary ammonium salt. The modified and unmodified clays were characterized by spectroscopic techniques in the Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). The data obtained confirmed obtaining organoflucos bentonites. The results for the Foster swelling test proved the hydrophobic character of the organoclay, given the observed expansion, especially for swelling with excitement, showing its potential to be used as adsorbent of organic solvents tested. The Adsorption Capacity Tests have shown the best efficiencies of organoclays with quaternary ammonium salts in relation to the clay in its natural shape, regardless of solvent used.

Keywords: Organoclays, Salt Quaternary ammonium, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da montmorilonita.....	17
Figura 2. Estruturas moleculares dos sais quaternários de amônio.....	21
Figura 3. Representação do processo de organofilização.....	23
Figura 4. Modelos de agregação de cadeias alquila	23
Figura 5. Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.....	24
Figura 6. Etapas da organofilização.....	29
Figura 7. Espectrômetro.....	30
Figura 8. Difratorômetro de raios x.....	30
Figura 9. Analisador Termogravimétrico.....	31
Figura 10. Difratoogramas da argila natural e organofílicas.....	34
Figura 11. Espectros na região do infravermelho da amostra de argila bentonita sódica natural.....	35
Figura 12. Espectros na região do infravermelho das amostras de argila organofílica com Praepagen.....	36
Figura 13. Espectros na região do infravermelho das amostras de argila organofílica com Dodigen.....	36
Figura 14. Espectros na região do infravermelho das amostras de argila organofílica com Cetremide.....	36
Figura 15. Curva de TG e DTG da argila natural.....	37
Figura 16. Curva de TG e DTG da A.O.Cetremide.....	38
Figura 17. Curva de TG e DTG da A.O.Praepagen.....	38
Figura 18. Curva de TG e DTG da A.O.Dodigen.....	39
Figura 19. Inchamento de Foster utilizando as argilas organofílicas (sem e com agitação) em solventes orgânicos.....	40
Figura 20. Capacidade de adsorção em gasolina, querosene, etanol e metanol.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Silicato em camadas ou lamelares.....	16
Tabela 2. Considerações adotadas pelo LMPSol para o Inchamento de Foster.....	32
Tabela 3. Resultados das análises de DRX referentes às argilas organofílicas e natural.....	34

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
1.1.	OBJETIVOS	13
1.1.1.	Objetivo geral	13
1.1.2.	Objetivos Específicos	13
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1.	ARGILAS.....	14
2.1.1.	Principais Argilominerais	15
2.1.2.	Argilas Bentonitas	16
2.1.2.1.	Classificação das Bentonitas	17
2.1.3.	Argilas Quimicamente Modificadas	18
2.1.3.1.	Sais Quartenários de Amônio.....	19
2.1.3.2.	Síntese das Argilas Organofílicas.....	21
2.1.3.3.	Estrutura das Argilas Organofílicas	23
2.2.	ADSORÇÃO.....	24
2.2.1.	Utilização das Argilas Organofílicas como Adsorventes	26
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1.	MATERIAIS	27
3.2.	MÉTODOS	27
3.2.1.	Tratamento Químico	27
3.2.2.	Análises de Caracterização	28
3.2.2.1.	Espectroscopia No Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	28
3.2.2.2.	Difração de Raios X (DRX).....	29
3.2.2.3.	Análise Termogravimétrica (TGA)	30
3.2.3.	Inchamento de Foster	30
3.2.4.	Capacidade de Adsorção	31
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	33
4.2.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	34
4.3.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	36

4.4.	INCHAMENTO DE FOSTER	38
4.5.	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO	40
5.	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

Os processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento. (FREIRE et al., 2000). A utilização de água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação ao produto; lavagens de máquinas, tubulações e pisos; águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor; águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos produzindo efluentes contaminados que devem receber tratamento prévio para garantir seu retorno seguro ao meio ambiente (DEZOTTI, 2008; BAIRD, 2008).

A preservação das reservas mundiais de água é uma preocupação gerada pelas previsões de mudanças climáticas drásticas para um futuro próximo. A população mundial já enfrenta escassez de água e muitas pessoas morrem a cada ano por ingerirem água contaminada. Os limites para descarte de vários poluentes denominados prioritários já estão estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores e reguladores. No caso de descarte em corpos receptores, o limite é de até 20 mg/L de óleos e graxas na água produzida, segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente No 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005).

A presença de compostos orgânicos como contaminantes no meio ambiente é de grande preocupação. Como alternativa para o tratamento desses efluentes utiliza-se as argilas modificadas por sais quaternários de amônio, que tem a capacidade de remover de maneira eficiente compostos orgânicos de baixa solubilidade da água, como óleos. Apesar de existirem outros tipos de adsorventes para removerem a maioria dos poluentes, alguns são suscetíveis à obstrução dos poros na sua estrutura gerada por hidrocarbonetos grandes. Por esse motivo, as argilas modificadas quimicamente são utilizadas (ALTHER, 2002; YURI *et al.*, 2010).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Sintetizar argilas organofílicas, a partir de argilas bentonitas sódicas e avaliar, em experimento em escala laboratorial, o comportamento e o desempenho das argilas quimicamente modificadas como adsorventes de hidrocarbonetos. Objetivando sua utilização para redução de contaminação ambiental.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento da argila bentonita sódica, com diferentes sais quaternários de amônio (Cetremide, Dodigen e Praepagen);
- Caracterizar as argilas não modificadas e modificadas organicamente pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG/DTG);
- Verificar a afinidade dos surfactantes com as moléculas orgânicas dos solventes através dos testes de capacidade de adsorção e inchamento de Foster.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. ARGILAS

De acordo com Santos (1992), as argilas são materiais provenientes geralmente da decomposição de rochas feldspáticas, num processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. É um material natural, terroso, de granulação fina. São formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

Todas as argilas são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais, mas podem conter outros minerais, matéria orgânica ou impurezas. Elas geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas com água, possuem capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g, são duras quando secas e se queimadas a temperaturas acima de 1000°C podem adquirir dureza comparável à do aço (SANTOS, 1992).

Os argilominerais são responsáveis pelas propriedades de interesse dentro das argilas, ou seja, o termo argilomineral designa um componente da argila. Argilominerais são silicatos hidratados com a estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros (SiO_4), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes. São essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2mm (VOSSEN, 2009).

As argilas apresentam uso crescente em inumeráveis aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, etc (PAIVA et al, 2008).

2.1.1. Principais Argilominerais

Existe uma divisão em grupos para classificação dos argilominerais e, de acordo com a forma pela qual as folhas tetraédricas estão ligadas às octaédricas, é realizada a divisão em famílias. Quando as camadas do argilomineral compreende uma folha de octaedro e uma folha de tetraedro, este argilomineral é denominado 1:1. Da mesma forma, quando as camadas compreendem uma folha de octaedro e duas folhas de tetraedros, sua denominação é 2:1 (SANTOS, 1992; WANDERLEY, 2010).

A tabela 1 representa os tipos mais comuns de silicato em camadas 2:1.

Tabela 1. Silicato em camadas ou lamelares. Família dos argilominerais 2:1 (trifórmicos), grupos da montmorilonita e da vermiculita.

Grupo	Camada octaédrica	Argilominerais do grupo
Esmectita	Trioctaédrica	Montmorilonita
		Saponita
		Sauconita
		Hectorita
Vermiculita	Diocetaédrica	Vermiculita
		Diocetaédrica
	Triocetaédrica	Vermiculita

Fonte: Adaptado, SANTOS, 1992.

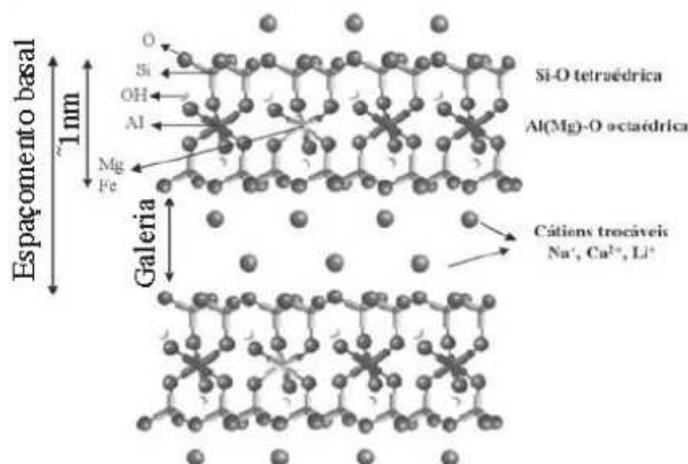
As vermiculitas possuem características estruturais semelhantes às esmectitas, em se tratando da lâmina octaédrica, que se posiciona entre duas lâminas tetraédricas. As substituições isomorfas da vermiculita produzem um déficit de cargas 0,5, o qual origina uma capacidade de troca de 150meq/g de argila, excedendo a de outras argilas silicatadas. Os cristais desse grupo são maiores do que os da montmorilonita. As esmectitas são notáveis pela expansão no permeio das camadas, o que ocorre mediante distensão dos minerais quando molhados, em que a água penetra entre as lamelas da argila, forçando-as e apartando-as. Por outro lado, estas camadas são facilmente retidas entre si, por ligaduras de oxigênio-oxigênio e de oxigênio-cátion (BRADY, 1989).

2.1.2. Argilas Bentonitas

Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95% (PAIVA et al, 2008).

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm , com tamanho médio de $\sim 0,5 \mu m$ e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas. As folhas apresentam continuidade nos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, que lhes confere a estrutura laminada (DE PAIVA et al., 2008; SANTOS, 1992). A Figura 1 apresenta a estrutura da montmorilonita.

Figura 1. Estrutura da montmorilonita.



Fonte: PAIVA et al., 2008

As argilas do grupo das esmectitas, do qual a montmorilonita faz parte, exibem uma alta capacidade de troca de cátions. Isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modifica-las quimicamente influenciando diretamente sobre

suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Caso, os cátions trocáveis forem Na^+ , Li^+ ou Ca^{2+} , teremos então, as “bentonitas sódicas”, de lítio ou cálcicas. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das argilas e seu consequente inchamento ou expansão aumentando as distâncias interlamelares (MORGADO, 1998; MOTA, 2010).

Resumidamente as propriedades interessantes da bentonita incluem: moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800 m^2/g , elevada capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (PAIVA et al., 2008).

2.1.2.1. Classificação das Bentonitas

Um dos métodos para classificar as bentonitas é baseado na capacidade de expansão do mineral pela absorção de água. Bentonitas sódicas expandem mais e apresentam um aspecto de gel, enquanto que as bentonitas cálcicas expandem menos ou não expandem. Assim, de acordo com o tipo de cátion trocável essas argilas podem ser divididas em bentonitas que incham e que não incham (MORGADO, 1998).

- Bentonitas que incham: Quando expostas à umidade atmosférica, as bentonitas sódicas adsorvem água, apenas o correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Em meio aquoso, a bentonita sódica adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água inchando e aumentando de volume. A adsorção de água, de modo contínuo, para bentonita sódica, provocando um desfolhamento ou delaminação individualizado das camadas 2:1 dos cristais até completa dispersão em água.
- Bentonitas que não incham: são constituídas por argilominerais esmectíticos, cujo cátion adsorvido é o cálcio, podendo ser também, isolado ou conjuntamente, o magnésio, o hidroxônio, o potássio, o ferro e o alumínio. Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas cálcicas adsorvem água até

uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; o inchamento é pequeno e as partículas se depositam (se precipitam ou floculam) rapidamente quando em dispersões aquosas.

2.1.3. Argilas Quimicamente Modificadas

As argilas são modificadas geralmente para intensificar suas propriedades naturais ou para alterá-las, como a capacidade de adsorver compostos orgânicos, inorgânicos e propriedades catalíticas. Os métodos utilizados para estas finalidades são as ativações por sais quaternário de amônio, com ácido, pilarização com íons diversos ou apenas sodificação (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007).

Este trabalho irá focar em argilas organofílicas (ativação por sais quaternários de amônio).

Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas (PAIVA et al.; 2008).

As argilas do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita (que compõem a bentonita) são muito utilizadas na preparação das argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa, mas, no entanto, outras argilas também são utilizadas na síntese de argilas organofílicas, como por exemplo, hectorita, fluorohectorita, sepiolita, micas sintéticas (PAIVA *et al.*, 2008).

Algumas fluoromicas sintéticas apresentam capacidade de inchamento em água similar à das esmectitas e com densidade de carga maior. Estas argilas sintéticas têm alta cristalinidade, composição controlável e menor quantidade de impurezas, o que torna seu uso mais vantajoso que a utilização de argilas naturais, porém existem poucos estudos sobre intercalação química em fluoromicas sintéticas (PAIVA et al., 2008 apud TAMURA et al., 1996).

Segundo Santos (1992), as argilas organofílicas, sintetizadas com sais quaternários de amônio, são atóxicas. E por esta razão além do baixo custo, as argilas organofílicas são amplamente investigadas por uma grande variedade de aplicações ambientais devido a sua exclusiva capacidade de adsorção. As organofílicas possuem o caráter de remover poluentes orgânicos. Vários estudos são desenvolvidos sobre adsorção e aplicações das argilas organofílicas para tratamento de efluentes, remediações de águas subterrâneas e encapsulamento de resíduos sólidos. Além disso, as argilas organofílicas são aplicadas para remover vários poluentes da água, tais como compostos orgânicos, pesticidas e herbicidas, contaminantes aniônicos, metais pesados e de produtos farmacêuticos na água (YURI et al., 2010). Entretanto, a aplicação de destaque das argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas. Outras aplicações encontradas são agentes de controle reológico, para preparação de lacas termo-resistentes, no espessamento de tintas, adesivos, em massas de moldagem, em vernizes refratários, produtos farmacêuticos, cosméticos, componentes tixotrópicos em fluidos à base de óleo para perfuração de poços de petróleo (PAIVA et al., 2008).

2.1.3.1. Sais Quaternários de Amônio

Os sais quaternários de amônio de cadeias longas são os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas, são os responsáveis pela transformação das argilas esmectíticas hidrofílicas em argilas com caráter hidrofóbico. Esses sais representam o estado final na aquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um halogênio (PAIVA et al., 2008).

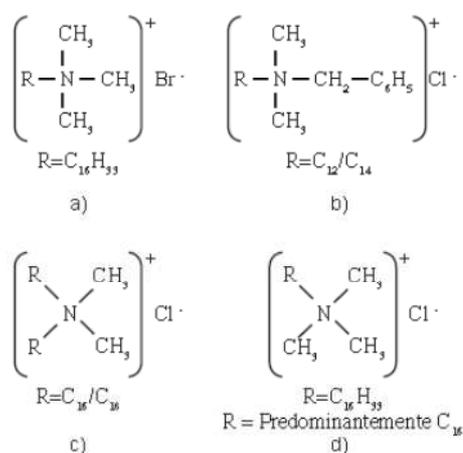
Existem muitos sais quaternários de amônio para preparação de argilas organofílicas, a sua seleção se dá em função do tamanho de suas cadeias, morfologia que influenciam o espaçamento basal obtido da argila organofilizada: a polaridade e quantidade em massa influenciam na compatibilidade com o polímero e facilidade de intercalação deste com a argila. A quantidade de intercalantes ligados

a superfície das camadas de argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila (VOSSEM, 2009). Por exemplo, no caso das argilas organofílicas comerciais para nanocompósitos poliméricos observa-se que o tipo de sal empregado na modificação da argila tem influência na afinidade com o tipo de polímero em função da polaridade do mesmo, ou seja, polímeros mais polares requerem argilas mais polares, enquanto para polímeros apolares argilas de menor polaridade são mais adequadas. Para polímeros apolares como polipropileno as argilas são geralmente modificadas com haletos de diestearil dimetil amônio, enquanto para polímeros polares como a poliamida, as argilas são modificadas com haletos de alquil benzil dimetil amônio ou haletos de alquil dimetil hidroxietil amônio. Para as argilas organofílicas empregadas como material adsorvente, as que são modificadas com sais contendo grupos benzílicos favorecem a adsorção de poluentes aromáticos como benzeno, tolueno, fenol, e seus derivados clorados e também herbicidas (PAIVA et al., 2008 apud YMAX, 2004).

Vale salientar que diferentes tipos de sais, em função dos diferentes comprimentos das cadeias alquílicas produzem argilas organofílicas com espaçamentos basais variados. As argilas também podem ser modificadas com sais quaternários de amônio e co-intercaladas com outros tipos de compostos (PAIVA et al., 2008).

As estruturas dos tipos de surfactantes, que geralmente estão na forma de cloreto ou brometo, comumente usados na preparação de argilas organofílicas estão representados na Figura 2.

Figura 2. Estruturas moleculares dos sais quaternários de amônio: a) Brometo de hexadecil trimetil amônio (Cetremide) b) cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen) c) Cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen) e d) Cloreto de hexadecil trimetil amônio (Genamin).



Fonte: BARBOSA et al, 2010.

2.1.3.2. Síntese das Argilas Organofílicas

A síntese de bentonitas organofílicas é geralmente feita com a técnica de troca de íons. Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila bentonita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente Na^+ , mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila (PAIVA et al., 2008).

Segundo Santos (1992) a preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes. A expansão que ocorre na distância basal entre planos é facilmente verificada por difração de raios X.

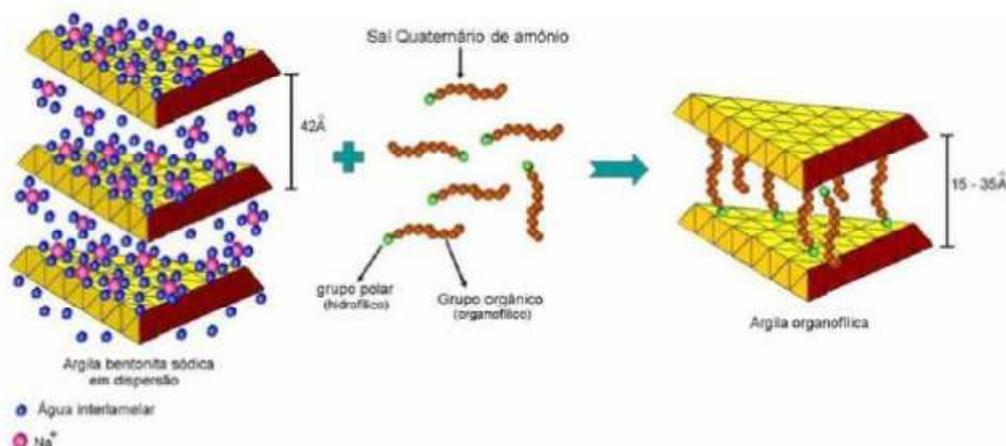
A presença de cátions quaternários de cadeias alquílicas com até 10 átomos de carbono promove a contração da reflexão basal para o valor de 13,6 Å e a partir de 12 átomos a reflexão basal aumenta para o valor de 17,6 Å das argilas (BARBOSA et al, 2010).

A Figura 3 representa um esquema do processo de organofilização em que moléculas de sal quaternário foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica. Pode-se perceber que quando moléculas de água são inseridas entre as camadas interlamelares e essas camadas ficam distantes o máximo possível uma das outras (por serem hidrofílicas), em torno de 42 Å, e após a intercalação do sal quaternário de amônio, a argila organofílica, após secagem, pode-se perceber que a distância basal pode variar de 15 a 35 Å (MARTINS et al., 2007).

Os cátions quaternários de cadeia longa, como C_{16} ou C_{18} , permitem a formação de grandes galerias com maiores diâmetros entre as camadas 2:1 com propriedades hidrofóbicas, ou seja, com aumento do comprimento, isto é, do número de carbonos da molécula linear alquílica é possível conseguir, que o cátion quaternário de amônio fique perpendicular ao plano das camadas 2:1 entre as quais está intercalado, provocando com isso um maior inchamento da distância interplanar da argila (BARBOSA, 2010 apud LAGALY, 1982). A Figura 4 mostra uma

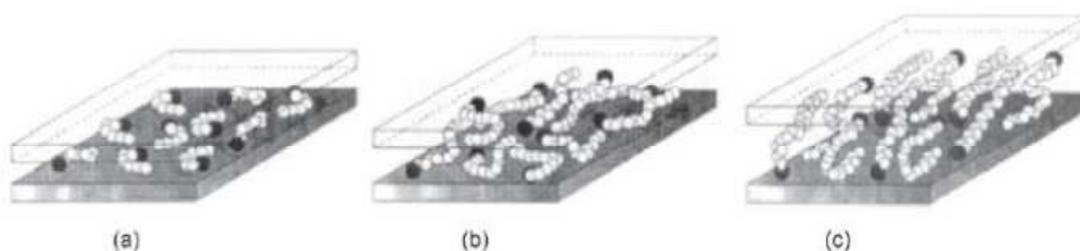
representação esquemática das estruturas intercaladas por cadeias alquílicas de sais quaternários de amônio com diferentes comprimentos, podendo ser observado que com o aumento do número de átomos de carbono, as cadeias adotam estruturas mais ordenadas.

Figura 3. Representação do processo de organofilização.



Fonte: MARTINS et al., 2007.

Figura 4. Modelos de agregação de cadeias alquila: a) cadeias curtas isoladas, monocamada lateral; b) cadeias de comprimento intermediário, desordem no plano e interligação para formar estruturas quase bicamadas; c) cadeias compridas: ordem das camadas intermediárias aumenta levando à formação de um meio tipo líquido cristalino.



Fonte: PAIVA et al, 2008

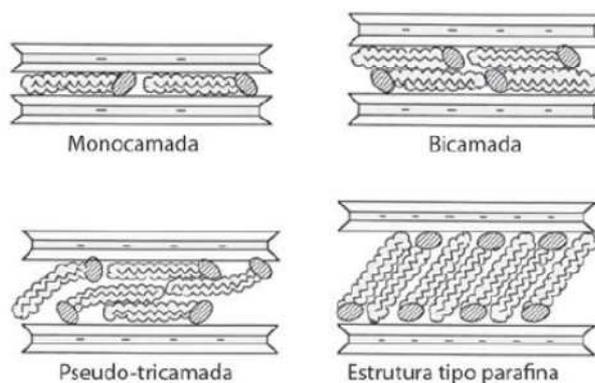
A composição química e as dimensões dos cátions determinam, portanto, além distância interplanar basal da argila organofílica, controlam um conjunto amplo de propriedades, especialmente adsortivas e coloidais. Esses cátions diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Além disso, os cátions alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com a matriz polimérica ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros melhorando a resistência da interface entre as

partículas de argila e a matriz polimérica, o que leva ao seu grande uso industrial atualmente (BARBOSA, 2010 apud QUTUBUDDIN, 2001).

2.1.3.3. Estrutura das Argilas Organofílicas

Diferentes arranjos podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica, dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante. Os íons de alquilamônio podem ter orientação paralela à superfície das camadas de argila como monocamada ou bicamada, ou dependendo da densidade de empacotamento os íons podem ficar em posições pseudo-tricamada ou ainda, ficar inclinados como estrutura parafínica, podendo ser monocamada ou bicamada, conforme ilustrado na Figura 5 (PAIVA et al., 2008 apud ALEXANDRE, 2000).

Figura 5. Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.



Fonte: PAIVA et al., 2008.

Foi verificado que cadeias intercaladas existem em vários graus de ordenação que podem variar de estruturas semelhantes a líquido até sólido, fazendo o monitorando das variações de frequências de estiramentos assimétricos e deformações angulares do grupo CH_2 como função da densidade de empacotamento interlamelar, comprimento da cadeia e temperatura. Obtiveram os seguintes resultados (PAIVA et al., 2008):

- Sob a maioria das condições, uma conformação desordenada (gauche) semelhante a um líquido é predominante sobre a conformação ordenada (trans), que é semelhante a um sólido;

- Quando a densidade de empacotamento ou o comprimento das cadeias diminuem ou a temperatura aumenta, as cadeias intercaladas adotam uma estrutura mais desordenada, semelhante a um líquido, resultando em um aumento na razão da conformação gauche/trans.

Um aspecto importante é a questão da pressão entre as galerias, que aumenta acima da pressão ambiente quando o comprimento da cadeia aumenta e o espaçamento basal e a capacidade de troca de cátions permanecem constantes. Como o sistema não pode sustentar altas pressões, as cadeias são reunidas em novas camadas forçando a expansão das galerias. O espaçamento basal aumenta mais rapidamente com o comprimento da cadeia em silicatos com alta capacidade de troca de cátions, além disso, o espaçamento basal será mais largo para elevadas capacidades de troca de cátions. Outro aspecto é quando a densidade do sistema aumenta, há um espaçamento basal constante, os sistemas que são mais densos irão formar estruturas com mínimo desvio do espaçamento basal da espessura de monocamada ou bicamada. Os sistemas sobrecarregados formam estruturas com larga distribuição de altura de galerias, dando picos de difração muito largos. A porcentagem de conformação trans aumenta severamente quando se aproxima do comprimento máximo da cadeia antes do sistema mudar de uma estrutura mono para bicamada, pois neste ponto as moléculas de surfactante favorecem uma conformação totalmente trans para obter um empacotamento mais eficiente e acomodar o alto número de grupos CH_2 e CH_3 entre uma galeria monocamada (PAIVA et al., 2008).

2.2. ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico, baseado na velocidade de transferência de massa, onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície se produz o fenômeno adsorção, é a fase sólida que retém o adsorvato. Adsorvato é o fluido em contato com o adsorvente e o adsorvato as espécies químicas retidas pelo adsorvente, são os componentes que se unem à superfície. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (NOBREGA, 2001).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato (CLARK, 2010). A adsorção é provocada por forças que agem entre as partículas do adsorbato e a molécula do adsorvente. Estas forças são basicamente de dois tipos, processos físicos, através da "Força de van der Waals" que é uma força eletrostática entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente e químicos (quimissorção), que envolvem a formação de um composto bidimensional (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Na adsorção física, também denominada de fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracos, envolvendo principalmente interações de Van der Waals, sendo um processo reversível, não específico, que ocorre normalmente com a deposição de mais de uma camada de adsorbato. Na adsorção física podem formar-se camadas mononucleares sobrepostas e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta (NOBREGA, 2001). É importante que os adsorventes proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada a estrutura porosa. O tamanho dos micrósporos determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato para a superfície de adsorção, de modo que a distribuição de tamanho dos micrósporos é uma propriedade importante para caracterização do adsorvente (ROUQUEROL e ROUQUEROL, 1999).

A adsorção química, também chamada de quimissorção, ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido, apresentando uma interação mais intensa entre o adsorvente e o adsorbato. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa (GUELFY e SCHEER, 2007). Na adsorção química forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada) e as forças de adsorção diminuem à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (NOBREGA, 2001).

2.2.1. Utilização das Argilas Organofílicas como Adsorventes

Na literatura encontra-se diversos trabalhos onde as argilas organofílicas são utilizadas como adsorventes alternativos no processo de tratamento de efluentes. A bentonita é a argila mais utilizada, sendo considerada um adsorvente promissor e vários estudos tem sido realizado com o objetivo de comprovar tal eficiência desse argilomineral na remoção de poluentes (ALVES, 2015).

Segundo Alther (2002) o uso das argilas organofílicas se torna viável como pré-tratamento (anterior à passagem em colunas contendo carvão ativado). Muitas argilas organofílicas têm demonstrado ótima eficiência na remoção de vários contaminantes orgânicos neutros da água podendo ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos, tratamentos de efluente, em tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros (MOTA, 2010).

Argilas orgânicas podem ser utilizadas na remoção de vários tipos de poluentes de ambientes aquáticos. As principais aplicações das argilas organofílicas, são a adsorção e retenção de efluentes contendo moléculas orgânicas como os compostos da gasolina, óleo diesel, petróleo e indústria têxtil. A modificação química de argilas através da intercalação de surfactantes catiônicos ou aniônicos em sua estrutura, pode também favorecer a adsorção de metais pesados e de ânions. (FERNANDES e PENHA, 2013).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Foram utilizadas amostras de argila bentonita Argel proveniente de Boa Vista/PB fornecidas pela Bentonita União Nordeste (BUN) - Campina Grande/PB.

Os sais quaternários de amônio utilizados na modificação das argilas foram: o Brometo de hexadecil trimetil amônio (Cetremide), cloreto de benzalcônio (dodigen) fornecidos pela Vetec e o cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB – TP180) da marca Clariant.

Os solventes orgânicos testados foram a gasolina, etanol (Sol-Tech), querosene (Q' Limpa) e metanol (Sol-Tech).

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Tratamento Químico

As preparações das argilas organofílicas tratadas com os sais Dodigen e Praepagen foram similares e realizados da seguinte forma:

Foram preparadas dispersões contendo 768 mL de água destilada e 32 g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica constante e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 min. Em seguida, para organofilização com o Praepagen, foi adicionada uma solução contendo 20 mL de água destilada e 20,4 g do sal. E para o Dodigen foram usados 20,53g água destilada e 20,53g do sal. A agitação foi mantida por mais 20 min. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 h. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com cerca de 2000 mL de água destilada, empregando Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 h. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT n^o 200 ($d = 0,074\text{ mm}$) para serem posteriormente caracterizados (BARBOSA, 2005).

Para a obtenção das argilas organofílicas utilizando o Cetremide, foram preparadas dispersões contendo 1600 mL de água destilada para 32 g de argila.

Inicialmente, um Becker contendo 1600 mL de água destilada foi colocado sobre um aquecedor com temperatura controlada em $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida, a argila (32 g) e o Cetremide (9,8 g) foram adicionados aos poucos e com agitação mecânica constante por 20 min. Passado este tempo, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, seguiu-se o mesmo procedimento de filtração, desaglomeração e classificação granulométrica descritos anteriormente (BARBOSA, 2005). As etapas da organofilização são mostradas na Figura 6.

Figura 6. Etapas da organofilização. A) Agitação mecânica; B) Secagem após 48 horas; C) Desaglomeração.



Fonte: Própria

3.2.2. Análises de Caracterização

Todas as caracterizações foram realizadas no CERTBIO - Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste/UAEMA/UFCG.

3.2.2.1. Espectroscopia No Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por FTIR seguiu a metodologia interna padrão do laboratório. O ensaio foi realizado em um equipamento do fabricante Perkin Elmer Precisely, Modelo Spectrum 4000 Series, conforme ilustrado na Figura 7, utilizando comprimento de onda de $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$.

Figura 7. Espectrômetro (A) Equipamento, (B) Porta Amostra.



Fonte: Própria

3.2.2.2. Difração de Raios X (DRX)

A caracterização por difratometria de raios X seguiu a metodologia interna padrão do laboratório. O ensaio foi realizado em um equipamento do fabricante Shimadzu (figura 8), Modelo 7000, utilizando-se de radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV e corrente 30 mA em um intervalo de 2θ numa varredura entre 2° e 30° a uma velocidade de $2^\circ/\text{min}$, à temperatura ambiente.

Figura 8. Difratômetro de raios x (a) Equipamento, (b) Porta Amostra.



Fonte: Própria

O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos de Bragg θ que satisfaçam a Lei de Bragg (equação 1) (CALLISTER, 2006).

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

3.2.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica seguiu a metodologia interna padrão do laboratório. O ensaio foi realizado em um equipamento do fabricante Perkin Elmer, Modelo Pyris 1, conforme ilustração da Figura 9, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°/min de 30°C a 900°C com atmosfera dinâmica de ar sintético.

Figura 9. Analisador Termogravimétrico



Fonte: Própria

3.2.3. Inchamento de Foster

A técnica de inchamento de Foster está relacionada a capacidade da argila adsorver elementos específicos no espaço basal (interlamelar), ou seja, permite verificar o quanto a argila se dispersa e incha em compostos orgânicos, avaliando a afinidade do sal quaternário de amônio com as moléculas dos solventes testados (DA COSTA, 2012; CABRAL, 2014).

Para a determinação do teste de inchamento de Foster é utilizada uma proveta graduada de 100mL de volume. 1,0g de argila organofílica passada em peneira malha ABNT#200, é adicionada lentamente e, em pequenas quantidades individuais de mais ou menos 0,10 ou 0,15 g de material em 50 mL do solvente

contido na proveta. A adição de argila entre uma porção e outra é repetida em intervalos de 5 minutos até que toda a argila tenha sido adicionada. O sistema ficará em repouso por 24 horas. A seguir, mede-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agita-se o conteúdo da proveta com bastão de vidro, por 5 minutos. Deixa-se, novamente o sistema em repouso por 24 horas e mede-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação). Observa-se seu inchamento em unidade de mL/g (BOTELHO,2006 apud FOSTER, 1953).

Para análise dos resultados do teste de inchamento de Foster, Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotadas as avaliações apresentadas na tabela 2 para o teste de Inchamento de Foster.

Tabela 2: Considerações adotadas pelo LMPSol para o Inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não - inchamento	Inferior a 2mL/g
Baixo	3 a 5mL/g
Médio	6 a 8mL/g
Alto	Acima de 8mL/g

Fonte: VIANNA *et al.*,2002.

3.2.4. Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” baseado nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99.

O teste foi aplicado à argila sem tratamento e organofílicas. Inicialmente, colocou-se em um recipiente Pyrex o solvente a ser testado até ocupar a altura de 2cm. Posteriormente, em uma cesta (fabricada manualmente a partir de tela de Aço Inoxidável com abertura de 0,044 mm) adicionou-se 1,0 g do material adsorvente (argilas sem tratamento e organofílica) a ser testado. Em seguida, o sistema argila-cesta foi pesado e colocado no recipiente Pyrex com o solvente, onde permaneceu por 15 minutos. Após o tempo decorrido ergueu-se a cestinha e deixou-se escorrer o excesso de solvente orgânico por 15 segundos e, realizou-se uma nova pesagem.

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação (2):

$$Ad = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

P1: peso do material adsorvente seco;

P2: peso do material após adsorção;

Ad: eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado, em porcentagem.

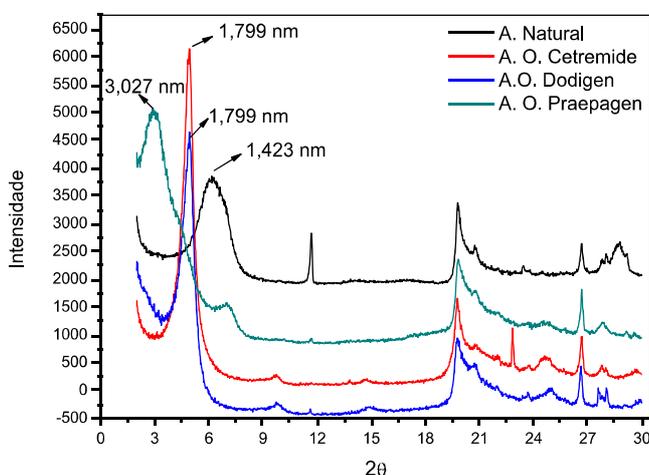
Os resultados da capacidade de adsorção foram apresentados em gramas de solvente adsorvido por grama de argila.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Figura 10 e a tabela 3 apresentam os difratogramas das argilas natural e tratada, os resultados das distâncias basais das argilas foram calculados pela Lei de Bragg (equação 2).

Figura 10. Difratogramas da argila natural e organofílicas.



Fonte: Própria

Tabela 3. Resultados das análises de DRX referentes às argilas organofílicas e natural.

Amostras	Fórmula Química do Sal Usado	2θ	Espaçamento Basal
A. Natural	-	6,189	1,423 nm – 14,23 Å
A.O. Praepagen	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ Cl	2,919	3,027 nm – 30,27 Å
A.O. Dodigen	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	4,91	1,799 nm – 17,99 Å
A.O. Cetremide	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	4,91	1,799 nm – 17,99 Å

Fonte: Própria

O pico característico para o plano (001) da argila natural aparece em aproximadamente 8,4°. Entretanto no difratograma apresentado observamos o valor

1,423 nm da distância basal da argila bentonita natural, o que pode ser justificado por uma montmorilonita hidratada.

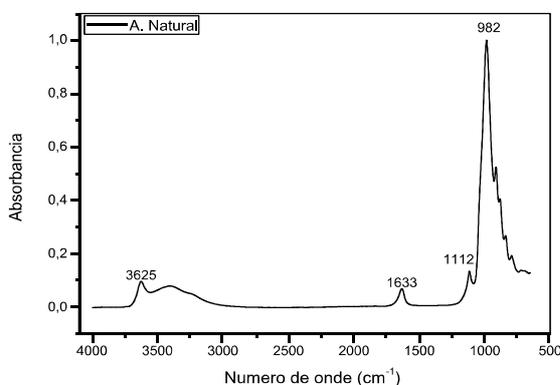
De acordo com a tabela 3 foram identificadas diferenças significativas nos espaçamentos basais das diferentes argilas organofílicas. Os resultados mostram que as argilas organofílicas são diferentes do ponto de vista de estrutura química e essa pode ser uma justificativa para as distâncias basais serem diferentes.

De acordo com os resultados de DRX é possível fazer uma correlação entre a estrutura química do sal e o aumento da distância basal da argila, pois as bentonita tratadas com os sais apresentaram distâncias interlamelares superiores às da bentonita natural. Os valores verificados foram de 1,42 nm para a argila natural, 3,027 nm, 1,799 e 1,799 para as argilas tratadas com Praepagen, Dodigen e Cetremide, respectivamente, confirmando a intercalação dos sais orgânicos na estrutura das argilas e conseqüentemente, a organofilização das mesmas.

4.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

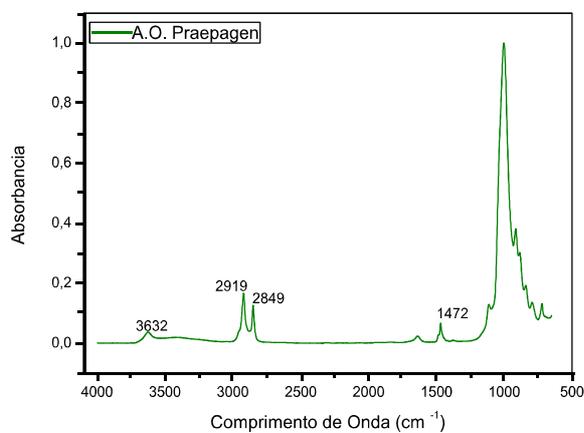
Os espectros na região do infravermelho das amostras de argila bentonita sódica natural e organofílicas com Praepagen, Dodigen e Cetremide estão apresentados nas Figuras 11, 12, 13 e 14, respectivamente.

Figura 11. Espectros na região do infravermelho da amostra de argila bentonita sódica natural.



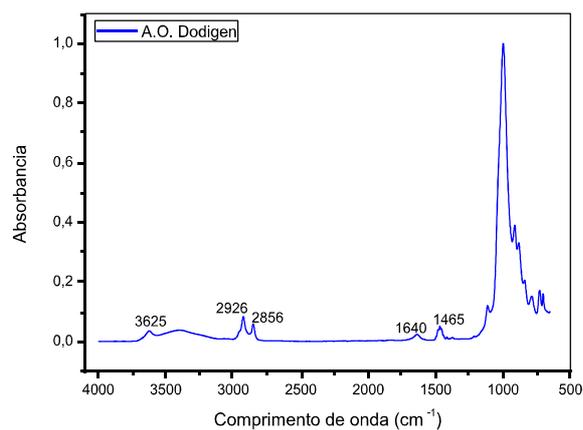
Fonte: Própria

Figura 12. Espectros na região do infravermelho das amostras de argila organofílica com Praepagen.



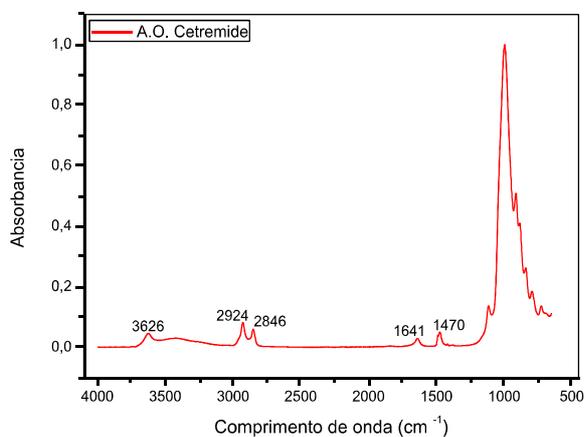
Fonte: Própria

Figura 13. Espectros na região do infravermelho das amostras de argila organofílica com Dodigen.



Fonte: Própria

Figura 14. Espectros na região do infravermelho das amostras de argila organofílica com Cetremide.



Fonte: Própria

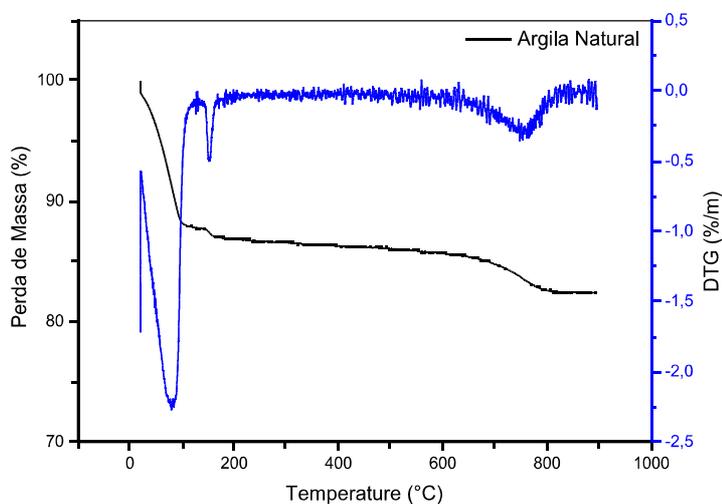
Os resultados obtidos para argila natural e as organofílicas mostram que existem bandas compreendidas entre $3.633 - 3.628 \text{ cm}^{-1}$ e 1.630 cm^{-1} referentes às vibrações de estiramento do grupo OH da montmorilonita. As bandas em aproximadamente 1110 cm^{-1} estão provavelmente relacionadas com as vibrações de grupos Si-O. Na faixa de 982 cm^{-1} , observa-se as bandas características das camadas octaédricas (PEREIRA et al., 2007).

Nos espectros das argilas organofílicas, para todos os sais, foram observados o aparecimento de bandas de absorção nas regiões de 2.919 cm^{-1} e 2.846 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (dos grupos CH_3 e CH_2). Também foram observadas bandas nas regiões de aproximadamente 1.470 cm^{-1} que correspondem a deformações angulares do grupo metileno. A presença das bandas devido aos grupos CH_2 e CH_3 nos espectros de infravermelho das argilas tratadas com os sais evidenciam a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila utilizada (PEREIRA et al., 2007).

4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica avalia a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado bem como as etapas de desidratação e decomposição da argila. As figuras 15 a 18 mostram, respectivamente, as curvas de TG/DTG das bentonitas natural e organofílicas.

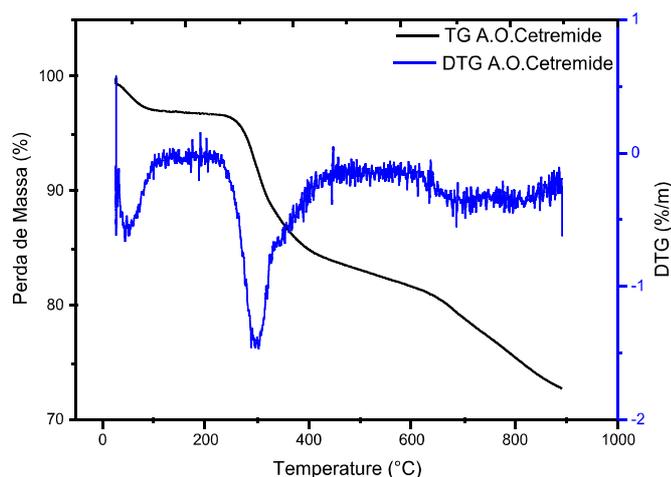
Figura 15. Curva de TG e DTG da argila natural



Fonte: Própria

Observa-se pico endotérmico ocorrendo até 150 °C, com uma perda de 12,2% acompanhado pela perda de água livre. Estas transformações são devidas a água intercalada e adsorvida do argilomineral. Ocorre outra perda de 5,37%, que podemos atribuir a desidroxilação da argila. Totalizando uma perda de 17,6%.

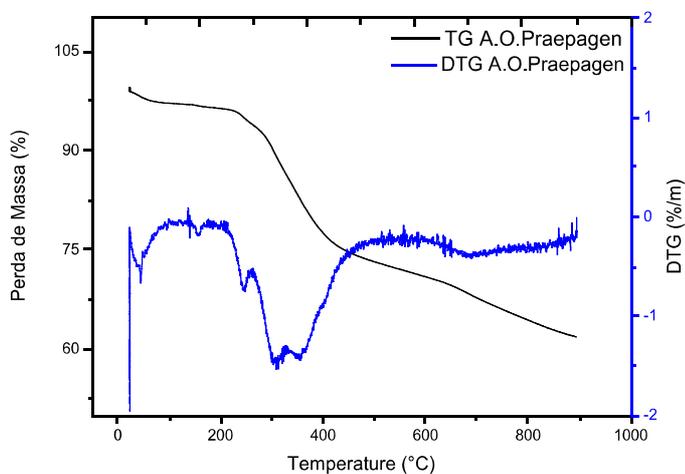
Figura 16. Curva de TG e DTG da A.O. Cetremide.



Fonte: Própria

A argila tratada com Cetremide apresenta uma perda de 51,17%. Inicialmente temos a primeira perda proveniente da liberação da água livre, seguida da perda de matéria orgânica. A última perda podemos atribuir a decomposição final do sal quaternário de amônio.

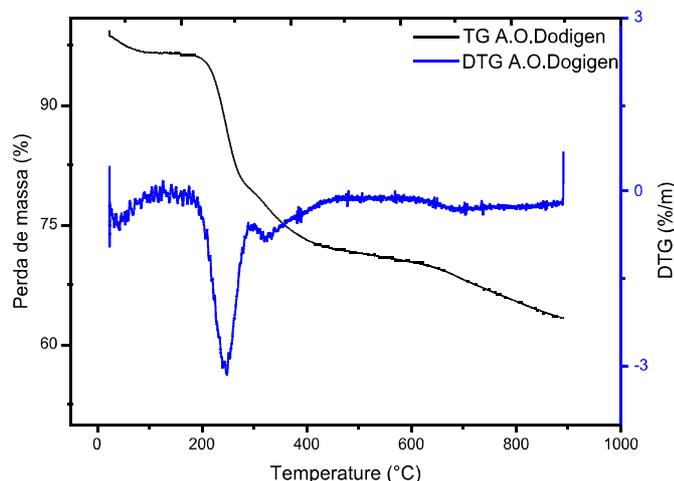
Figura 17. Curva de TG e DTG da A.O. Praepagen.



Fonte: Própria

A perda de massa para a argila tratada com o Praepagen totalizou 37,80%. Perdas essas correspondentes a perda de água em torno de 150°C e em torno de 500°C a decomposição do sal.

Figura 18. Curva de TG e DTG da A.O. Dodigen.



Fonte: Própria

A perda geral obtida na argila tratada com Dodigen totaliza 36,12%, com as porcentagens mais significativas de 22,54% correspondente a perda de água e matéria orgânica e 10,66% correspondente a decomposição do sal incorporado.

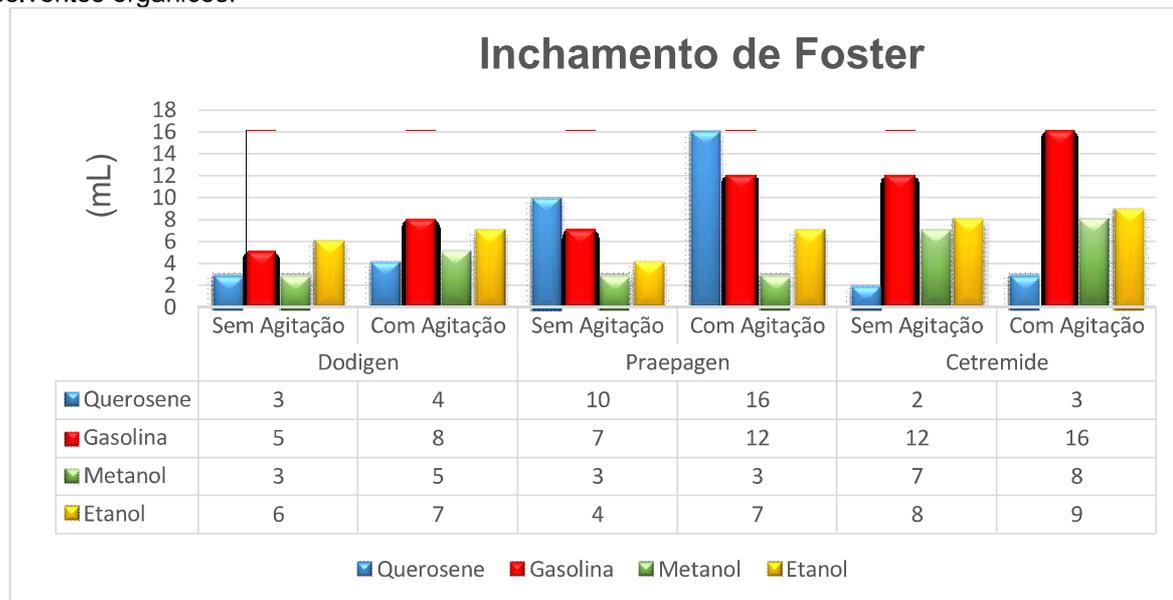
Ao compararmos as perdas de massa obtidas nas argilas organofílicas e na argila natural, podemos afirmar que houve a intercalação do sal orgânico na estrutura da argila. Resultado que corrobora com os resultados obtidos do FTIR e TG/DTG.

4.4. INCHAMENTO DE FOSTER

Têm como finalidade avaliar o quanto a argila se dispersa e incha em compostos orgânicos. Os resultados apresentados na Figura 19 indicam a afinidade das argilas organofílicas tratadas com os sais quaternários de amônio em solventes orgânicos. Além da dispersabilidade mostra a afinidade da argila em compostos orgânicos.

A argila natural não apresentou inchamento, assim só serão apresentados os resultados das argilas organofílicas com os adsorventes orgânicos: Querosene, gasolina, etanol e metanol.

Figura 19. Inchamento de Foster utilizando as argilas organofílicas (sem e com agitação) em solventes orgânicos.



Fonte: Própria

A argila organofílica tratada com o sal quaternário de amônio Praepagen apresentou altos inchamentos nos solventes querosene (com e sem agitação), gasolina com agitação. Médio inchamento para o etanol com agitação e baixo inchamento para o metanol.

A argila organofílica tratada com o sal quaternário de amônio Dodigen mostrou médio inchamento nos solventes etanol (com e sem agitação) e gasolina com agitação. Baixo inchamento em querosene e metanol (com e sem agitação).

A argila organofílica tratada com o sal quaternário de amônio Cetremide indicou alto inchamento nos solventes gasolina, etanol (com e sem agitação) e metanol com agitação. Baixo inchamento para o querosene com agitação.

Os resultados para os inchamentos com agitação foram maiores devido ao fato de que com a agitação houve um maior contato das partículas das argilas com os solventes.

Os valores altos dos testes de inchamento de Foster nas argilas organofílicas em compostos orgânicos indicam que elas podem absorver quantidades significativas de fluidos orgânicos, se estes tiverem afinidade com os surfactantes utilizados, pois percebemos ao avaliar os resultados que cada argila apresentou um comportamento diferente para os compostos orgânicos, como por exemplo a A.O. Praepagen apresentou alto inchamento para o querosene e baixo para o metanol.

4.5. CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Esse teste tem como finalidade avaliar o potencial de adsorção das argilas natural e organofílicas em solventes orgânicos, para obtenção dos resultados utilizou-se a equação 2, já citada anteriormente.

Os resultados referentes as análises de capacidade de adsorção para as amostras de argila natural e organofílicas são apresentados na figura 20.

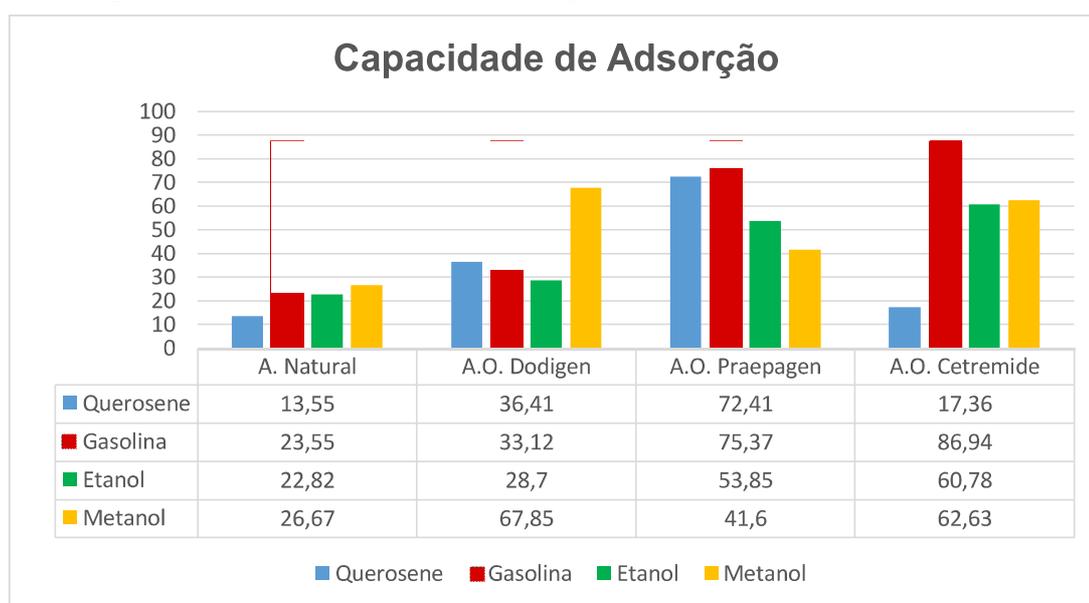
Assim como nos resultados do Inchamento de Foster as argilas organofílicas apresentaram comportamentos diferentes para cada solvente.

A A.O.Praepagen apresentou a maior capacidade de adsorção para o querosene comparando com as demais argilas. Entretanto, obteve resultados baixos para o metanol e médio para o etanol.

A argila tratada com Cetremide apresentou um excelente valor para a gasolina e valores médios para o etanol e metanol. Sendo ruim apenas na adsorção do querosene.

A argila tratada com o sal dodigen apresentou valores baixos para todos os solventes, com exceção do metanol. Sendo o valor de capacidade de adsorção mais alto entre as demais argilas.

Figura 20. Capacidade de adsorção em gasolina, querosene, etanol e metanol.



Fonte: Própria.

Todas as argilas modificadas quimicamente apresentaram valores superiores de capacidade de adsorção em comparação a argila natural, provando que elas podem ser utilizadas para tratamentos de efluentes e sua eficácia irá depender se o

surfactante utilizado possui afinidade com o composto orgânico presente no efluente.

5. CONCLUSÃO

Independente do sal utilizado, o processo de síntese das argilas foi satisfatório. As organofilizações à que a argila bentonita foi submetida comprovaram:

- Mudanças significativas nos valores das distâncias interplanares da argila bentonita, observadas a partir da DRX;
- Surgimento de novas bandas referentes a CH_2 e CH_3 , independente do sal utilizado, identificadas a partir do FTIR;
- No TG observamos as modificações nos valores de perda de massa, onde foi possível verificar a eficiência da troca do íon Na^+ com o sal quaternário de amônio. As curvas mostraram 02 etapas de degradação que correspondem a degradação da água residual de adsorção e desidratação e seguida pela decomposição do sal quaternário de amônio;
- As melhores eficiências das argilas organofilizadas com os sais quaternários de amônio em relação à argila na sua forma natural independente do solvente utilizado, comprovadas pelos testes de Capacidades de Adsorção e Inchamento de Foster;
- O sal Praepagen apresentou os melhores resultados em média no tratamento da argila nos testes de capacidade de adsorção e Inchamento de Foster, seguida pela argila tratada com o sal Cetremide. Entretanto, cada sal apresentou resultados distintos para cada solvente. A.O.Praepagen apresentou o melhor resultado para o querosene, A.O.Cetremide para a gasolina e etanol, e o A.O.Dodigen para o metanol.

REFERÊNCIAS

ALTHER, G.; Using organoclays to enhance carbon filtration. **Waste Management**, v. 22, p. 507-513, 2002.

ALVES, B. T. A.; **Aplicação Da Argila Bentonita Modificada Como Adsorvente Para Remoção De Hidrocarbonetos De Petróleo**. 33 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Campina Grande, PB, 2015.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2008.

BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2005.

BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264-268, 2006.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, p. 50-57, 2006. Acesso em: www.dema.ufcg.edu.br/revista.

BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos - Parte II. **Cerâmica**, v. 58, p. 363-367, 2012.

BARBOSA, R.; SOUZA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte I. **Cerâmica**, v. 56, p. 376-380, 2010.

BOTELHO, Kilça Tanaka. **Síntese De Argilas Organofílicas E Sua Incorporação Em Polimerização In Situ Para A Obtenção De Nanocompósitos Antichamas De Poliestireno**. 68 p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

BRADY, N. C. Natureza e propriedades dos solos. Freitas Bastos. Ed. 7ª, p. 163-178, 1989.

CABRAL, Luciana L. B. **Organofilização Da Vermiculita Para Adsorção De Solventes Orgânicos**. 38 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Campina Grande, PB, 2014.

CALLISTER, Jr.; WILLIAM, D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café.** Dissertação de mestrado. Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2010.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argila especiais: Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas - Uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.5, p. 1282-1294, julho 2007.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.** Resolução n. 357, de 17 de março de 2005.

DA COSTA, Jonei Marques. **Desenvolvimento De Nanoestruturas Adsorvente De Argilas Para Tratamento De Efluentes Contendo Compostos Orgânicos Do Tipo Betx.** 94 p. Dissertação de mestrado. Faculdade Tecnologia SENAI CIMATEC, Salvador, Ba, 2012.

DA PAZ, R. A. et al. Avaliação do Comportamento Térmico por DSC na Região da Pele e do Núcleo de Amostras Injetadas de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 258-263, 2010.

DE OLIVEIRA, Ana Lúcia N. F. **Pilarização das Argilas Montmorilonita e Estevensita com Oligômero de Alumínio. Caracterização e Estudo de Propriedades Catalíticas em Reações de Hidroisomerização de N-Octano.** 122 p. Tese de doutorado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2014.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas Organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos.** Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

FERNANDES, A. C.; PENHA, F. G. **Aplicação de argilas modificadas na adsorção de poluentes.** In: IX CONGIC, RN: Currais Novos. Jul. 2013.

FERREIRA, Kaline Rosário Moraes. **Nanocompósitos Polipropileno/ Elastômero/ Bentonita Organofílica.** 52 p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2010.

GUELFÍ, L. R.; SCHEER, A. P. **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera.** Curitiba, 2007. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH24/Luciano-Guelfi_PRH24_UFPR_G.pdf>. Acessado em: 7 de out. de 2016.

LARANJEIRA, E. **Propriedades de compósitos Poliéster/Juta. Influência de adição de carga mineral nanoparticulada e sistema antichama.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, PB, 2003.

LEAL, Artur S. C.; SILVA, Suédina M. L.; DE ARAÚJO, Carlos J. Comportamento Termomecânico de Compósitos Ativos Preparados com Nanocompósitos Epóxi/Argila Organofílica e Fios de Liga Ni-Ti com Memória de Forma. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 134-141, 2012.

MARTINS, A.B.; FERREIRA, H.S; FERREIRA, H.C.; NEVES, G.A. **Desenvolvimento de Argilas Bentoníticas Organofilizadas para Uso em Fluidos não Aquosos de Baixo Conteúdo Aromático**. 4º Congresso Brasileiro P & D em Petróleo e Gás, Campinas, SP, 2007.

MELLO, Ivani Souza et al. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Floresta, v.9, n.1, p.141-152, 2011.

MORGADO, A.F. **Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmectítica de Santa Catarina**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica de São Paulo, SP, 1998.

MOTA, M. F. **Síntese De Argilas Organofílicas Com Diferentes Sais Orgânicos**. 74 p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2010.

, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DÍAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.2, p.01-08, 2007.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção**. 85 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte. 2001.

RODRIGUES, A. W. et al. Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 219-227, 2007.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, I.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. **Marseille: Academic Press**, 1999.

SANTOS, Pérsio De Souza. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1992.

SILVA, F. M. N. et al. Modificação Da Argila Vermiculita Com Surfactante Para Ser Utilizada Como Adsorvente Em Solventes Orgânicos. In: X Encontro Brasileiro de Adsorção. SP: Guarujá. Abr. 2014.

Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” – Designation ASTM F716-82 e ASTM F726-99.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. Adsorption Technology and Design. **[S.I.]: Elsevier Science & Technology Books**, 1998.

VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos**. Anais do 46° Congresso Brasileiro de Cerâmica , São Paulo. SP, p. 1860 – 1871, 2002.

VOSSSEN, C.A. **Nanocompósitos de ABS/PA e Argilas Organofílicas**. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, 2009.

YURI, P., GODWIN, A., AYOKO, R. L. F. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, IN PRESS, 2010.

WANDERLEY, B.L. **Síntese e caracterização de nanocompositos de fenol-formaldeído reforçado com argila montmorilonita**. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, SP, 2010.

