



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

BRUNO TAVEIRA DA SILVA ALVES

**APLICAÇÃO DA ARGILA BENTONITA MODIFICADA COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO**

CAMPINA GRANDE – PB

2015

BRUNO TAVEIRA DA SILVA ALVES

**APLICAÇÃO DA ARGILA BENTONITA MODIFICADA COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO**

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC -
apresentada ao Departamento de Química da
Universidade Estadual da Paraíba como
requisito para obtenção do título de Graduação
em Química Industrial.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. EDILANE LARANJEIRA

**CAMPINA GRANDE – PB
2015**

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.

A474a Alves, Bruno Taveira da Silva.
Aplicação da argila bentonita modificada como adsorvente para remoção de hidrocarbonetos de petróleo [manuscrito] / Bruno Taveira da Silva Alves. - 2015.
33 p. : il. color.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.
"Orientação: Profa. Dra. Edilane Laranjeira, Departamento de Química".

1. Bentonita. 2. Argila organofílica. 3. Adsorção química. 4. Adsorção física. I. Título.

21. ed. CDD 665.5

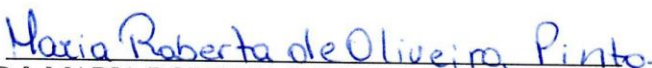
BRUNO TAVEIRA DA SILVA ALVES

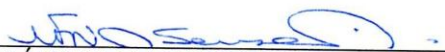
**APLICAÇÃO DA ARGILA BENTONITA MODIFICADA COMO ADSORVENTE
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO ÉTER DE PETRÓLEO**

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC -
apresentada ao Departamento de Química da
Universidade Estadual da Paraíba como
requisito para obtenção do título de Graduação
em Química Industrial.

Aprovado em: 05 de Novembro de 2015


Profª. Drª. EDILANE LARANJEIRA / DQ-UEPB
Orientadora


Profª. Drª. MARIA ROBERTA DE OLIVEIRA PINTO / DQ-UEPB
Examinadora


Profª. M.Sc. MARIA DE FÁTIMA NASCIMENTO DE SOUSA / DQ-UEPB
Examinadora

Aos meus pais por todo o apoio dado durante a trajetória acadêmica, lutando por minha felicidade e educação; aos demais familiares que sempre estiveram presentes me incentivando na busca por conhecimento e aos amigos e companheiros que estiveram comigo ao longo dessa caminhada, **DEDICO**.

AGRADECIMENTO

A **Deus** nosso grande Pai, por ter me dado mais uma oportunidade de crescer e evoluir durante essa jornada terrena. Obrigado por ter me dado capacidade e determinação para meu crescimento acadêmico.

Aos meus pais **Carlos Antonio Pereira Alves** e **Ozinete Taveira da Silva Alves** por toda a educação que souberam me dar, me ensinando e ajudando sempre a lutar pelos meus objetivos e realizá-los e por todo o amor que sempre demonstraram ter por mim e por meus irmãos.

Aos meus queridos irmãos: **Camilla** e **Vitor**.

A minha professora orientadora **Edilane Laranjeira** por todas as oportunidades que me deu durante minha graduação, pela dedicação, incentivo, paciência e ensinamentos transmitidos ao decorrer do curso e da elaboração deste trabalho.

A Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, professores, alunos, funcionários que contribuíram para a minha formação.

Aos colegas de classe que sempre estiveram juntos ajudando uns aos outros durante essa caminhada.

Muito Obrigado!

"Concedei-nos Senhor, serenidade necessária, para aceitar as coisas que não podemos modificar, coragem para modificar aquelas que podemos e sabedoria para distinguirmos umas das outras."

Reinhold Niebuhr

RESUMO

O setor industrial tem contribuído bastante para alguns impactos ambientais, dentre eles os hidrocarbonetos do petróleo, que são os maiores causadores desses problemas. Várias pesquisas, como as da adsorção, vem sendo realizadas buscando alternativas de minimizar tais impactos, sendo as argilas bastante estudadas como material adsorvente. Neste trabalho foi utilizado o argilomineral bentonita, que teve sua estrutura modificada para que se tornasse organofílica, e assim, foi estudada a sua capacidade adsorvente na remoção dos hidrocarbonetos de petróleo: gasolina e querosene. A partir do processo de troca catiônica, as argilas podem ser organofilizadas utilizando sais quaternários de amônio. Foi utilizado o sal cloreto de alquildimetilbenzil amônio (Dodigen) para o tratamento das bentonitas. Para a caracterização da argila modificada e não modificada foram utilizados os métodos: Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Difração de Raios X (DRX), confirmando a obtenção da bentonita organofílica. O teste de Inchamento de Foster comprovou a hidrofobicidade da bentonita organofílica, provando assim, o potencial que a argila bentonita tem como adsorvente. O teste apresentou melhores resultados com agitação e a argila testada apresentou melhor eficiência ao adsorver a gasolina do que o querosene. O objetivo desse trabalho foi estudar as argilas modificadas organicamente com sais quaternários para utilização como agente adsorvente.

Palavras-chave: bentonita, esmectitas, argila organofílica, adsorção, hidrocarbonetos.

ABSTRACT

The industrial sector has contributed enough to some environmental impacts, including hydrocarbon oil, which are the main causes of these problems. Several surveys, such as adsorption, is being held to seek ways to minimize these impacts, and the clays widely studied as adsorbent material. In this study we used the mineral clay bentonite, which has a modified structure to become organophilic and thus, its adsorption capacity was studied in the removal of petroleum hydrocarbons: gasoline and kerosene. From the process of cation exchange, the clays can be organophilized using quaternary ammonium salts. We used the ammonium chloride salt alquildimetilbenzil (Dodigen) for the treatment of bentonite. To characterize the modified clay unmodified methods were used: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD), confirming the achievement of organophilic bentonite. The test Foster Swelling proved the hydrophobicity of the organophilic bentonite, thus proving the potential of bentonite clay is as an adsorbent. The test showed better results with agitation and the clay tested showed better efficiency to adsorb gasoline than kerosene. The objective of this work was to study the organically modified clays with quaternary salts for use as adsorbent.

Keywords: bentonite, smectite, organophilic clay, adsorption, hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Microestrutura da Montmorilonita	19
FIGURA 2: Representação esquemática da estrutura das esmectitas	20
FIGURA 3: Esquema representativo da adsorção	24
FIGURA 4: Espectros de FTIR: (a) argila natural	27
FIGURA 5: Espectro de FTIR da argila modificada organicamente com o sal dodigen	27
FIGURA 6: Curvas de difração de raios X das bentonitas natural (AN) e tratada com o sal Dodigen	28

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster..... 29

TABELA 2: Resultados do Inchamento de Foster da Argila ANOD 29

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos.....	15
<i>1.1.1 Objetivo Geral.....</i>	<i>15</i>
<i>1.1.2 Objetivos Específicos</i>	<i>15</i>
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1 Argilas.....	16
<i>2.1.1 Características Da Argila</i>	<i>17</i>
<i>2.1.2 Composição E Estrutura Das Argilas</i>	<i>17</i>
2.2 Bentonita.....	18
<i>2.2.1 A Classe Das Esmectitas.....</i>	<i>19</i>
2.3 Argilas Organofílicas.....	21
<i>2.3.1 Síntese De Bentonitas Organofílicas</i>	<i>21</i>
<i>2.3.2 Utilização De Argila Organofílica Como Adsorvente</i>	<i>22</i>
2.3 Adsorção	22
<i>2.3.1 Adsorção Física E Adsorção Química.....</i>	<i>24</i>
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Materiais.....	25
3.2 Métodos.....	25
<i>3.2.1 Ensaio De Caracterização.....</i>	<i>26</i>
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
4.1 Espectroscopia Na Região Do Infravermelho	27
4.2 Difração De Raios X (Drx).....	28
4.3 Inchamento De Foster	29
5 CONCLUSÃO.....	30
REFERÊNCIAS.....	31

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente setor industrial, alguns problemas ambientais começaram a acontecer no planeta Terra como: o aquecimento global, a destruição da camada de ozônio, a contaminação dos rios, solos e oceanos. Com isso, tem crescido a preocupação em tentar reverter esses problemas ocasionados pela ação humana. Assim, várias pesquisas têm sido realizadas, como a adsorção, com o objetivo de tentar ajudar a minimizar tais impactos.

Os hidrocarbonetos são os compostos mais abundantes no petróleo, chegando a atingir 98% de sua composição total, sendo utilizados como fortes indicadores de poluição, gerando vários problemas ambientais como a contaminação do solo e da água subterrânea. Pesquisas apontam três problemas principais: existência de riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas e restrições ao desenvolvimento urbano e imobiliário.

O petróleo se tornou uma importante forma de geração de energia necessária para mover máquinas e também bastante utilizada nas indústrias de polímeros, lubrificantes, fertilizantes e até na farmacêutica. Na indústria petroquímica, para a obtenção dos compostos derivados do petróleo é preciso alta pressão e temperaturas criogênicas para conseguir a pureza necessária, para manter essas condições é necessários compressores movidos a vapor e grandes quantidades de água de resfriamento para os sistemas de refrigeração. Isso acaba causando uma grande contaminação por hidrocarbonetos na água utilizada no processo (GUELF, 2007).

Considerando-se que áreas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo resultam em problemas ambientais sérios e muito comuns e visando a remediação desse problema, tem-se dado bastante destaque ao estudo de argilas organofílicas utilizadas como sorventes. Um dos grandes problemas das indústrias, em geral, é o tratamento dos seus efluentes antes do descarte no meio ambiente.

Por esse motivo está crescendo cada vez mais a utilização da adsorção como meio alternativo para o tratamento de efluentes, e com isso o estudo de diversos tipos de materiais adsorventes que possua a capacidade de retirar poluentes dos diversos ambientes aquáticos, como o caso da bentonita. Segundo Alves (2013), a adsorção tem características vantajosas em relação a outros métodos, dentre elas, o baixo custo, a alta eficiência, além de simplicidade, facilidade de execução e insensibilidade às substâncias tóxicas.

A argila é um material de origem mineral, que possui granulometria fina e apresenta em sua composição química silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Desde a

antiguidade esse material é utilizado para a fabricação de objetos como tijolos, estatuetas, louças e vasos e também possuía grande aplicação medicinal. Segundo Fernandes e Penha (2013), a argila hoje vem sendo bastante utilizadas em pesquisas sobre adsorção, uma vez que possuem grande capacidade em adsorver poluentes orgânicos lançados em ambientes aquáticos através de atividades industriais e de apresentarem-se na natureza com abundância em algumas regiões brasileiras.

Porém, os materiais argilosos apresentam caráter hidrofílico que dificulta as interações com os poluentes orgânicos, sendo necessária a modificação da mesma com a técnica chamada organofilização, que muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica, proporcionando diversas aplicações para as argilas. As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas, que são bastante utilizadas para a perfuração de poços de petróleo. A bentonita é uma argila plástica e coloidal constituída, essencialmente, por montmorilonita e outros minerais do grupo das esmectitas. As argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais (FERNANDES et al, 2013; TONNESEN, 2010; PAIVA et al, 2008).

Um dos motivos da preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada CTC (capacidade de troca de cátions) desses argilominerais, o que faz com que as reações de intercalação sejam mais rápidas.

A argila organofílica é facilmente solvatada e expansível em diversos solventes orgânicos, o que faz desta argila um ótimo sorvente seletivo em sistemas orgânicos como: benzeno, tolueno, ortoxileno, hexana, ciclohexana, fenol, dentre outros.

A utilização das bentonitas neste trabalho justifica-se pela abundância no Estado da Paraíba e o baixo custo, agregados ao potencial que elas representam como propriedades adsorventes, principalmente quando organofilizadas, resultando em grande atrativo científico e industrial.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar as de argilas bentoníticas modificadas organicamente com sais quaternários para utilização como agente adsorvente.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Modificar quimicamente as argilas esmectíticas com sais quaternários de amônio.
- Caracterizar as argilas esmectíticas naturais e modificadas por difração de raios X (DRX).
- Caracterizar as argilas esmectíticas naturais e modificadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).
- Verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes através do ensaio de Inchamento de Foster.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Argilas

A argila é encontrada na natureza e, desde a antiguidade, tem-se apresentado como uma poderosa aliada da medicina e da estética. As argilas são usadas pelo ser humano desde os tempos antigos onde se faziam objetos como tijolos, estatuetas e vasos. Acreditavam os egípcios que a argila nada mais era do que barro, terra, um dos melhores remédios que existem na natureza. A argila tem a capacidade de adsorver impurezas de nosso organismo, ela adsorve os princípios vitais do sol, da água e do ar, constituindo-se num poderoso agente de recuperação física (NUNES, 2003).

O termo argila não tem significado genético, sendo empregado com diferentes sentidos. É usado para os materiais que resultam diretamente da ação da meteorização e/ou da ação hidrotermal ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. As argilas denominadas residuais ou primárias ocorrem no lugar em que se formam a partir de uma rocha-mãe (magmática, metamórfica ou sedimentar), enquanto as argilas sedimentares ou secundárias ocorrem a distância maior ou menor do local de formação a partir de uma rocha-mãe (PRADO, 2011)

O termo argila permite vários conceitos subjetivos e interpretativos, tornando-o, de certa forma, indefinível e com vários sentidos. O termo argila representa para um ceramista um material natural que quando misturado com água se converte numa pasta plástica, para um sedimentologista representa um termo granulométrico que abrange todos os sedimentos em que dominam as partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a $2\mu\text{m}$, para um petrologista é uma rocha, para um mineralogista é um mineral ou mistura de minerais argilosos que apresentam estrutura essencialmente filitosa e granulometria muito fina e, finalmente, para um leigo uma argila ou barro é um material natural onde, quando úmido, a bota escorrega (MEIRA, 2001)

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SOUSA *et al*, 2011).

Entretanto, a definição com maior aceitação, considera argila como uma rocha constituída essencialmente por minerais argilosos, podendo apresentar outros minerais (não

argilosos), além de matéria orgânica e outras impurezas, que, quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada, se torna plástica. Após secagem, torna-se consistente e rígida, e, após queima a temperatura superior a 1000 °C, adquire grande dureza (FERNANDES *et al*, 2013).

2.1.1 Características Da Argila

Segundo Santos (2009), a argila possui algumas características típicas desse material, que são:

- **Hidroplasticidade:** adquire plasticidade ao adiciona-se com a água;
- **Granulometria:** Apresenta dimensão granulométrica muito pequena na faixa de 2 um;
- **Elevada superfície específica:** propriedade que a torna bastante reativa;
- **Sonoridade:** a argila tem a propriedade de emitir sons, através de pequenos batimentos após a cozedura;
- **Impermeabilidade:** após cozimento e vidrada as peças feitas de argila tornam-se mais impermeáveis;
- **Resistência:** é a propriedade que as argilas adquirem após a secagem e depois da cozedura, de não sofrer deformações do seu aspecto, resistindo ao calor e a corrosão.

2.1.2 composição E Estrutura Das Argilas

A argila é composta de substâncias sólidas, líquidas e gasosas. As partículas sólidas formam um esqueleto e os vazios entre as partículas são preenchidos com gás ou líquido, ou uma mistura de ambos. Os argilominerais e outros constituintes, como quartzo, feldspatos, carbonatos, matéria orgânica, dentre outros formam a sua estrutura química. Geologicamente, as argilas se originam das rochas, ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo, da ação hidrotermal ou de materiais que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (SILVA, 2011).

Todas as propriedades úteis das argilas advêm dos minerais argilosos, característicos de argilas e geralmente cristalinos, que, quimicamente, são silicatos hidratados, podendo conter cátions como: Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , K^{+} . Os minerais argilosos são os componentes característicos das argilas e, estas por sua vez, são rochas nas quais os minerais argilosos ocorrem sós, ou estão misturados em várias proporções com outros minerais, os minerais não

argilosos, tais como: quartzo, feldspato, mica, etc. Os minerais não argilosos estão praticamente ausentes na fração granulométrica < 2 mm. Os mesmos são pertencentes à família dos filossilicatos (do grego: phyllon = folha), que podem ser definidos como silicatos, contendo folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição Si_2O_5 (FERNANDES *et al*, 2013).

Num mineral argiloso os elementos mais frequentes (oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio), no estado iônico, assemelham-se a esferas que se arranjam em modelos estruturais tridimensionais. Os arranjos fazem-se segundo sete modelos diferentes, pelo que é considerado igual número de grupos sistemáticos nos minerais argilosos cristalinos, a saber: grupo da caulinite, grupo da illite, grupo da montmorilonite, grupo da clorite, grupo da vermiculite, grupo dos interstratificados e grupo da paligorskite e sepiolite (MEIRA, 2001).

2.2 Bentonita

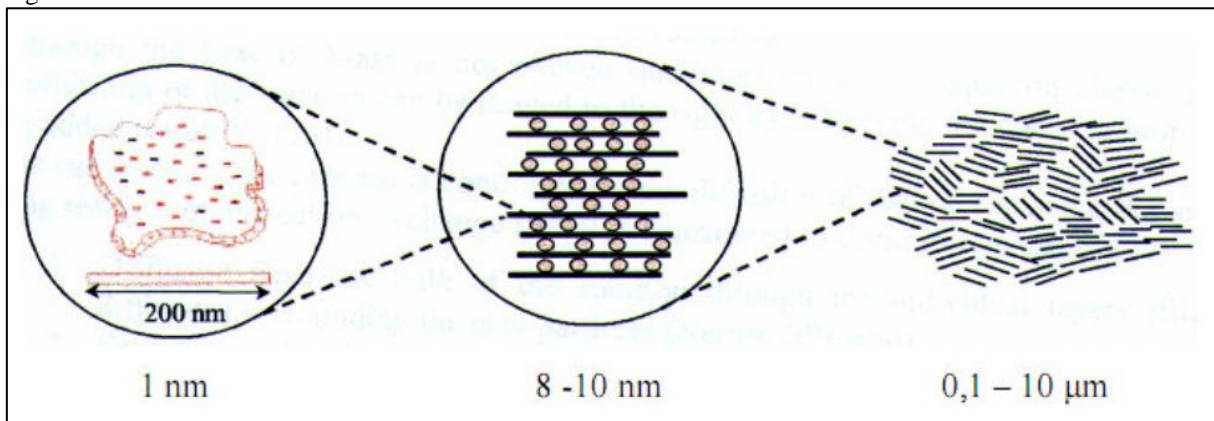
O termo bentonita, foi pela primeira vez aplicado a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming-EUA. Embora, originalmente, o termo bentonita se referisse à rocha argilosa descoberta, atualmente designa argila constituída, principalmente, do argilomineral montmorillonite. Este argilomineral faz parte do grupo esmectita, uma família de argilas com propriedades semelhantes. O termo bentonita também é usado para designar um produto com alto teor de esmectita. A bentonita pode ser cálcica ou sódica, e possui uma característica física muito particular: expande várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, formando géis tixotrópicos. Alguns cátions provocam uma expansão tão intensa que as camadas dos cristais podem se separar até a sua célula unitária. O sódio provoca a expansão mais notável. As principais jazidas de bentonita em operação no Brasil estão localizadas no município de Boa Vista, Estado da Paraíba. Existem outros depósitos de bentonita, no município de Vitória da Conquista-BA, com possibilidade de aproveitamento econômico (LUZ *et al*, 2008).

É conhecido que, para uso como viscosificante mineral na perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem apresentar um alto grau de inchamento, característica presente preferencialmente nas bentonitas do tipo sódica. O íon Na^+ tem maior facilidade de hidratação do que o Ca^{2+} . Além disso, quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, apresentam-se mais afastadas devido à menor energia de interação, de modo a permitir a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas.

Isso explica porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica. Para o uso de bentonitas do tipo cálcica, predominantes no Brasil, deve-se realizar uma etapa denominada de ativação com barrilha (Na_2CO_3), onde os íons Ca^{2+} são trocados por íons Na^+ . Esse processo foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, no ano de 1933, pela empresa Erblosh&Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural (TONNESEN *et al.*, 2010).

Com relação a microestrutura cada partícula lamelar da bentonita pode ser vista como uma estrutura de 100 a 200nm de comprimento por 1nm de largura, sendo considerada por isso um material nanoparticulado. Na natureza esta estrutura está agregada em uma partícula primária formada por 5 a 10 lamelas que se mantêm juntas por íons interlamelares, que possuem 8 a 10 nm de largura. Estas partículas primárias formam grandes agregados estratificados visíveis de 0,1 a 10 μm , como pode ser observado na Figura 1 (BARBOSA, 2009).

Figura 1 – Microestrutura da Montmorilonita



Fonte: BARBOSA, 2009.

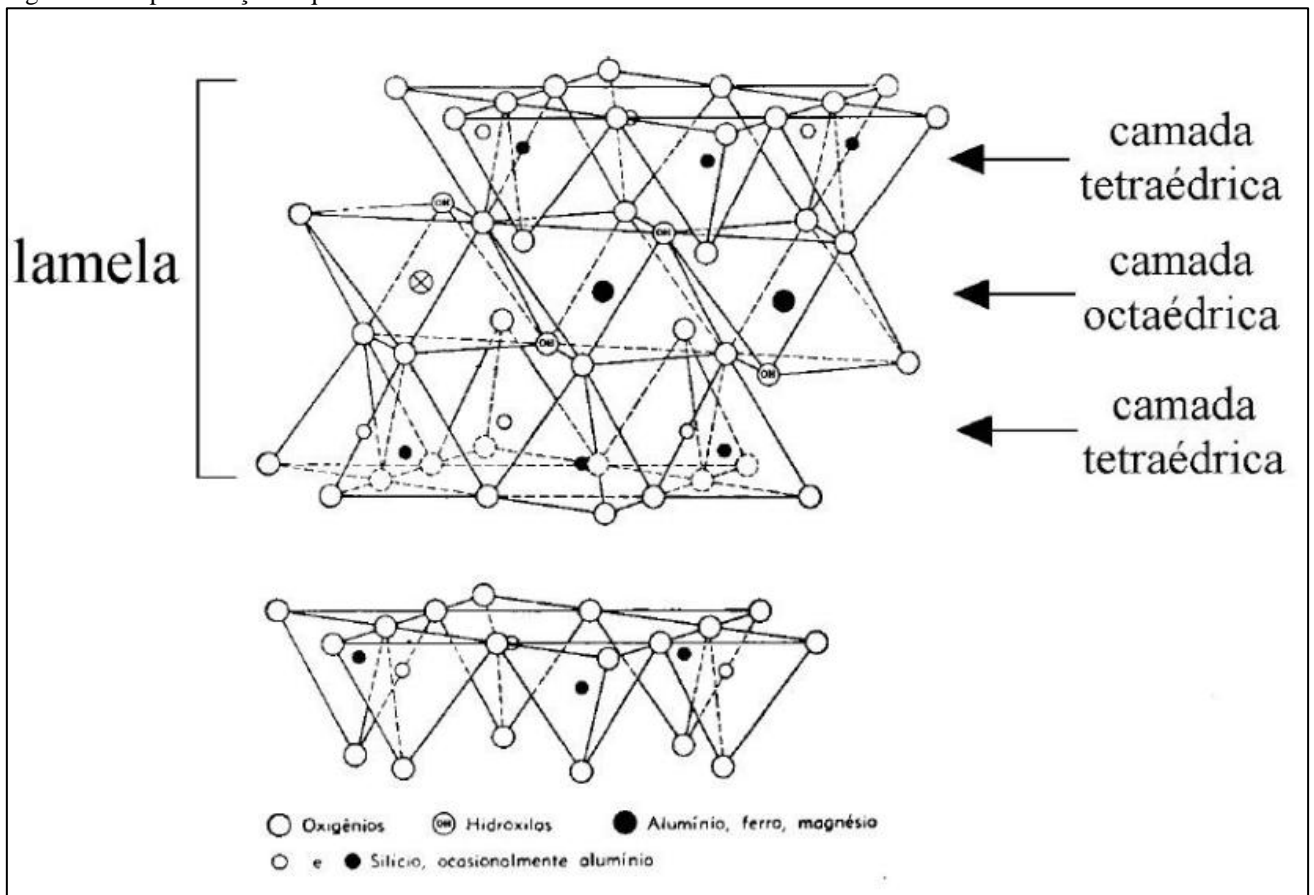
2.2.1 A Classe Das Esmectitas

Esmectita é o termo dado a um grupo de minerais constituído por: montmorillonita, beidelita, nontronita, hectorita e saponita. Cada mineral forma uma estrutura similar, entretanto quimicamente diferente. A nontronita, por exemplo, é uma esmectita rica em ferro e a hectorita é rica em lítio. O mineral mais comum nos depósitos econômicos do grupo da esmectita é a montmorillonita. As variedades cálcicas e sódicas, baseadas no cátion trocável, são as mais abundantes. Do ponto de vista estrutural, os argilominerais da bentonita são constituídos de unidades empilhadas que compreendem camadas de sanduíches de íons

coordenados octaedralmente entre duas camadas de íons coordenados tetraedralmente (LUZ *et al*, 2008)

As esmectitas constituem uma classe de argilominerais estruturadas na forma de lamelas do tipo 2:1, formadas por duas camadas de tetraedro de sílica, que envolve uma camada de octaedros de alumínio, representada abaixo pela figura 2, e possui inchamento (afastamento das lamelas) quando em presença de água. Nas lamelas podem ocorrer substituições de íons por outros de diferentes números de oxidação. Nos tetraedros, o íon Al^{3+} pode aparecer substituindo o Si^{4+} , enquanto nos octaedros os íons Mg^{2+} , Fe^{3+} e/ou Fe^{2+} podem substituir o Al^{3+} . Esse tipo de substituição gera um desbalanceamento elétrico que é compensado por cátions, como Na^+ e Ca^{2+} , que se posicionam entre as lamelas e são intercambiáveis, dando origem às denominações sódica e cálcica das bentonitas. O desbalanceamento de carga na superfície de uma esmectita pode variar de 0,2 a 0,6 por unidade de célula (TONNESEN, 2010).

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura das esmectitas



Fonte: TONNESEN, 2010.

2.3 Argilas Organofílicas

Argilas organofílicas são argilas que contém 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 ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas. As argilas mais usadas são as bentonitas que possui como principal argilomineral a montmorilonita (PAIVA, 2008).

A síntese de montmorilonitas organofílicas é feita pela técnica de troca de íons, onde cátions geralmente Na^+ localizados entre as lâminas de argila, são trocados por cátions orgânicos (surfactantes catiônicos). Várias técnicas para preparação de argilas organofílicas são descritas, normalmente a argila é dispersa em água quente e adiciona-se o surfactante sob agitação por um período, após a argila é lavada e seca (FERNANDES *et al*, 2013).

As argilas organofílicas são obtidas pela troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, principalmente tensoativos quaternários de amônio. Dessa forma, a superfície das lamelas individuais de argila torna-se hidrofóbica. A hidrofobização das lamelas também pode ser obtida pela adsorção de tensoativos não-iônicos etoxilados sobre suas superfícies, via interação eletrostática com os cátions interlamelares. Os protocolos de organofilização descritos na literatura científica geralmente envolvem a preparação de suspensões aquosas de argila, com concentrações entre 3 e 10% em massa, e a posterior adição de soluções de tensoativos quaternários de amônio à suspensão. A argila organofílica assim obtida forma uma torta úmida, que é separada por filtração, seca em estufa e moída (TEIXEIRA *et al*, 2009)

2.3.1 Síntese De Bentonitas Organofílicas

Bentonitas organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica, pela adição de sais quaternários de amônio em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas. Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita, passando-a de hidrofílica para organofílica (BARBOSA, 2006).

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^+ que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sair, em solução aquosa (PAIVA, 2008).

2.3.2 Utilização De Argila Organofílica Como Adsorvente

As argilas organofílicas desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente utilizadas como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, no refino de petróleo, na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros (NETO *et al*, 2006).

É possível encontrar na literatura 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 têm sido realizados com o objetivo de comprovar tal eficiência desse argilomineral na remoção de poluentes.

Uma das principais aplicações das argilas organofílicas é na 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 impregnação de surfactantes catiônicos ou aniônicos em sua estrutura, pode também favorecer a adsorção de metais pesados e de ânions. Portanto, argilas orgânicas podem ser utilizadas na remoção de vários tipos de poluentes de ambientes aquáticos (FERNANDES *et al*, 2013).

2.3 Adsorção

O fenômeno da adsorção foi descoberto por volta do século XVIII. As primeiras observações foram feitas por Scheele, em 1773, idealizando experimentos com carvão ativado e argilas, descobrindo que esses materiais poderiam reter certos gases. Mais tarde, no ano de 1873, Lowitz observou o mesmo fenômeno, realizando experimentos com soluções. Porém, foi durante a I Guerra Mundial que a adsorção foi bastante utilizada com a fabricação de

máscaras que continham carvão ativado, as quais eram usadas para a proteção do trato respiratório humano contra gases tóxicos (ALVES, 2013).

A adsorção corresponde a uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas. A adsorção pode também ser considerada como um tipo de partição que ocorre na referida superfície, isto é, na interfase sólido-fluido. (NOBREGA, 2001).

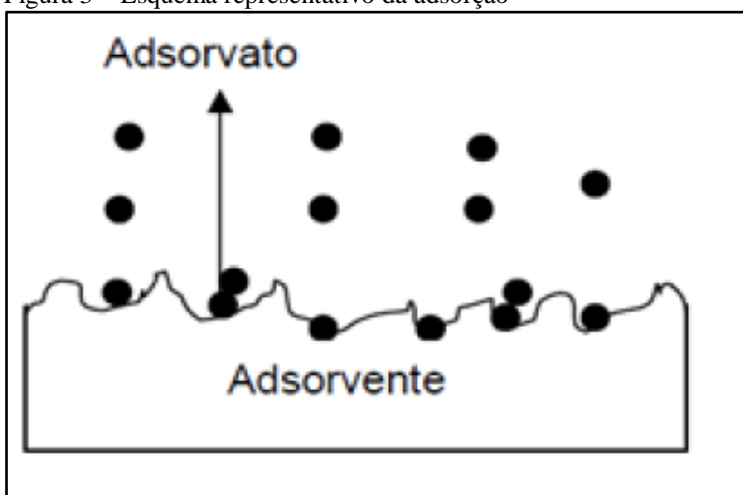
A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas. A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar na superfície do sólido, quanto maior for esta superfície por unidade de peso, mais favorável será a adsorção (GOMIDE, 1988).

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; MASEL, 1996).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em reação 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. Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas, tais como: ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals (CLARK, 2010).

Um esquema representativo do processo de adsorção pode ser observado na Figura 3, em que as moléculas de adsorvato (substância a ser adsorvida) são transferidas para a superfície do adsorvente (material onde ocorre a adsorção) (ALVES, 2013).

Figura 3 – Esquema representativo da adsorção



Fonte: ALVES, 2013.

2.3.1 Adsorção Física E Adsorção Química

Podem-se distinguir duas classes de interação entre as moléculas do meio fluido e as do sólido, conforme a natureza das forças envolvidas, adsorção física e adsorção química.

Na adsorção física, também denominada de fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato 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).

A adsorção química, ou também 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 adsorvato. 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 (GUELFÍ *et al*, 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).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

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

O sal quaternário de amônio utilizado na modificação das argilas foi o cloreto de alquildimetilbenzil amônio. O solvente orgânico testado foi a gasolina e o querosene.

3.2 Métodos

- **Tratamento com Cloreto de Alquildimetilbenzil Amônio**

Para obtenção das argilas organofílicas foram preparadas dispersões contendo 32 g de argila com 768 mL de água destilada. As dispersões foram mantidas sob agitação mecânica constante durante 20 minutos, adicionou-se a seguir, uma solução de 20,53g água destilada e 20,53g do sal quaternário de amônio (dodigen), continuando com a agitação por mais 20 minutos. Após agitação, a mistura foi mantida em temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 24 horas. Posteriormente, a mesma foi filtrada em funil de Buchner acoplado a um kitassato utilizando-se papel de filtro comum e vácuo com 635 mmHg e, em seguida, lavada com água destilada (2000 mL) para retirar o excesso de sal. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. A desagregação dos aglomerados secos foi realizada com auxílio de um almofariz manual até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT n° 200 ($d = 74\text{ }\mu\text{m}$).

- **Inchamento de Foster**

O ensaio consiste em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0g de argila organofílica em 50 mL do solvente gasolina e querosene contido em proveta de 100 mL. O sistema permanece 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).

3.2.1 Ensaios De Caracterização

- **Difração de Raios X (DRX)**

As análises de difração de raios X foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão 40 kV, corrente 30 mA, varredura 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura 2°/min.

As caracterizações feitas por fluorescência de raios X (EDX), Espectroscopia na Região do Infravermelho e Difração de Raios X foram realizadas no Laboratório de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais/UFMG.

- **Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).**

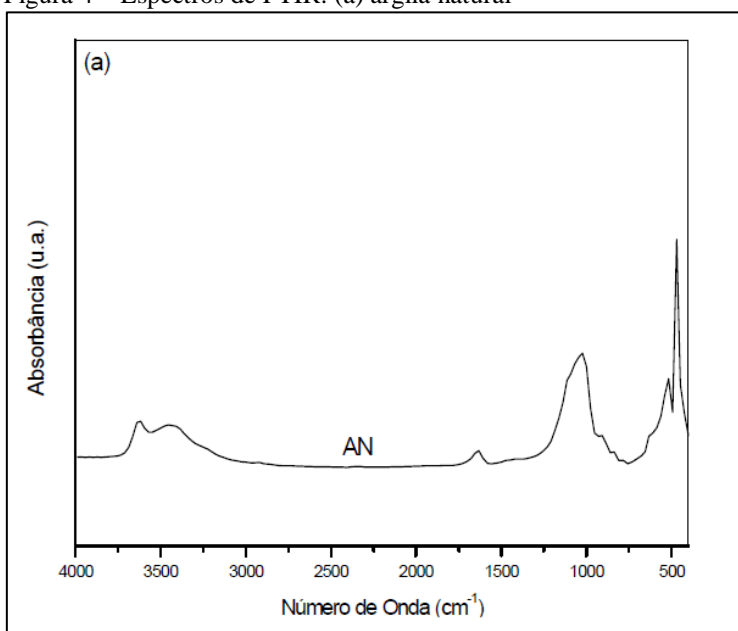
A análise das amostras, no infravermelho, foi conduzida em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP de Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras de bentonitas foram caracterizadas na forma de pastilha feita a partir de 4,00 mg e 0,100 de KBr prensado a 5 toneladas por 30 segundos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Espectroscopia Na Região Do Infravermelho

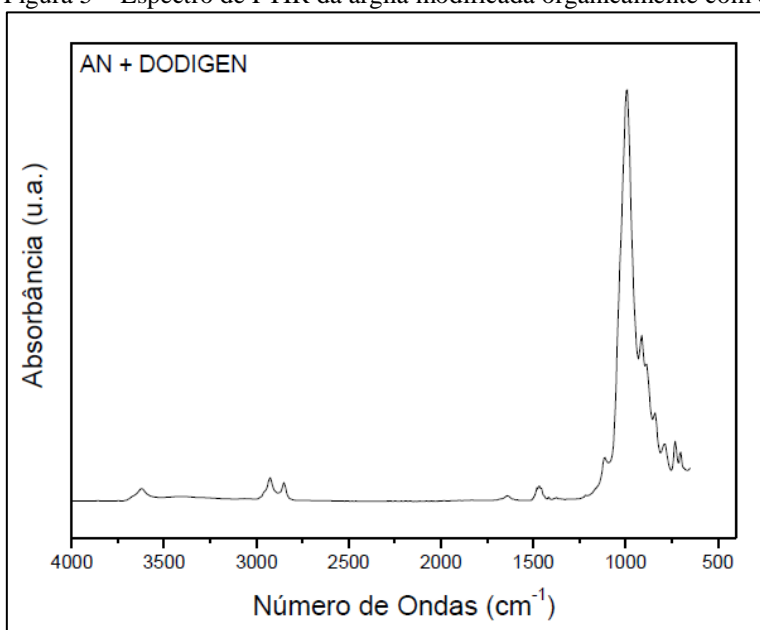
Os espectros de FTIR das bentonitas AN, ANOD estão mostrados na Figura 4 e 5, respectivamente.

Figura 4 – Espectros de FTIR: (a) argila natural



Fonte: Própria

Figura 5 – Espectro de FTIR da argila modificada organicamente com o sal dodigen



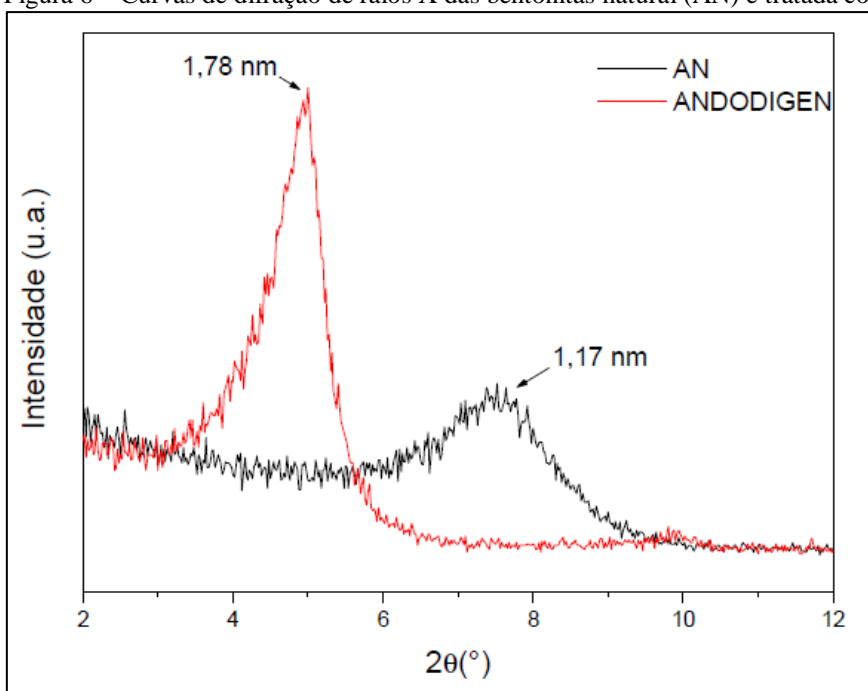
Fonte: Própria

O espectro de absorção na região do infravermelho da argila após o tratamento com o sal dodigen revela a presença de um par de bandas na faixa de $2850 - 2930 \text{ cm}^{-1}$, que indica a presença do grupo CH_2 que é indicativo da presença de grupos alquila proveniente da estrutura do sal orgânico, corroborando com o resultado de DRX; e a 1480 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química do sal, o que demonstra que houve intercalação do sal nos espaços interlamelares da argila.

4.2 Difração De Raios X (DRX)

A Figura 6 apresenta as curvas de difração de raios X das bentonitas natural (AN) e tratada com o sal cloreto de benzalcônio (dodigen) – ANOD. Observa-se que, a bentonita tratada com o sal dodigen apresenta distâncias interlamelares superiores às da bentonita natural. Os valores verificados foram de 1,17 nm para a argila natural e 1,78 nm para a argila tratada, confirmando a intercalação do sal orgânico na estrutura da bentonita e consequentemente, a organofílicação da mesma.

Figura 6 – Curvas de difração de raios X das bentonitas natural (AN) e tratada com o sal Dodigen.



Fonte: Própria

4.3 Inchamento De Foster

O teste de inchamento de Foster é utilizado para verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes (DÍAZ, 1994). Segundo Vianna *et al* 2002 sugere-se as seguintes faixas citadas na Tabela 1:

Tabela 1 – Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster.

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

Fonte: Viana et al

Os resultados referentes ao teste de Inchamento de Foster para a argila organofílica (ANOD), estão apresentados na Tabela 2. Verifica-se que os melhores resultados foram obtidos nos testes com agitação.

Tabela 2 – Resultados do Inchamento de Foster da Argila ANOD.

Solvente (mL/g)	Sem Agitação	Com Agitação
Gasolina	5 mL/g	8 mL/g
Querosene	2 mL/g	4 mL/g

Fonte: Própria

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2 em relação à Tabela 1, observa-se que a amostra da argila ANOD apresentou baixo inchamento no solvente gasolina, no sistema sem agitação e médio inchamento com agitação. No querosene, a referida argila apresentou baixo inchamento no sistema com agitação.

Esse teste visa a avaliação da hidrofobicidade das argilas organofílicas, ou seja, o quanto elas se dispersam e incham em compostos orgânicos. Os resultados do inchamento da argila organofílica, apresentados na Tabela 2, comprovam a hidrofobicidade da argila organofílica sintetizada, pois esta se dispersou e inchou nos compostos orgânicos. Conseqüentemente, um alto resultado de inchamento, além da dispersabilidade mostra a afinidade da argila com compostos orgânicos (KILÇA, 2006).

5 CONCLUSÃO

- Os ensaios de caracterização de Espectroscopia na Região do Infravermelho e Difração de Raios X feitos na argila bentonita tratada e não tratada comprovaram a modificação da argila para organofílica.
- Com o teste de Inchamento de Foster foi comprovada a afinidade da argila organofílica com as moléculas orgânicas dos solventes.
- Apresentou uma melhor eficiência no inchamento com agitação e na presença da gasolina.
- A argila modificada apresentou um bom potencial para ser utilizada como adsorvente dos solventes orgânicos: gasolina e querosene.

REFERÊNCIAS

- ALVES, Fernanda Cristina. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. 2013.
- BARBOSA, E. M. C. **Materiais mistos nanoestruturados baseados em argilas bentonita e cobalto coloidal**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Paraná. 2009.
- BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**. *Cerâmica*, 52, 264-268, 2006.
- CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 2010.
- DÍAZ, F. R. V. **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 256f, 1994.
- FERNANDES, A. C.; PENHA, F. G. **Aplicação de argilas modificadas na adsorção de poluentes**. *Congic*. Natal, jul. 2013. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ocs/index.php/congic/ix/paper/viewFile/1007/71>>. Acesso em: 06 de maio 2015.
- GOMIDE, R. **Operações Unitárias: Operações de transferência de massa**. Vol. 4, 1988.
- GUELFÍ, L. R.; SCHEER, A. P. **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera**. Curitiba, 2007.
- KILÇA, T. B. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 81p., 2006.
- LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. **Argila – bentonita**. In.: Rochas e minerais industriais – usos e especificações. Luz, A. B.; Lins, F. A. F. (Editores), CETEM-MCT, 239-253, 208.
- MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 804p.

MEIRA, João M. L. **Argilas: o que são, suas propriedades e classificações**. Comunicações Técnicas. Lisboa, jan. 2001. Disponível em: <http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf>. Acesso em: 06 maio 2015.

NETO, A. F. A.; SILVA, A. A.; DÍAZ, F. R. V.; RODRIGUES, M. G. F. **Estudo de argilas organofílicas usadas na adsorção de xileno e tolueno**. X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica. São Paulo, out. 2006.

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

NUNES, K.S. **Argiloterapia na estética integral**. Tratamento de Spa. Personalité, 28 – Abr/Mar, 2003.

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

PRADO, Carolina M. O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe**. 2011. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, Sergipe. 2011.

SANTOS, Ártano S. **As argilas como matérias-primas cerâmicas**. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2009.

SILVA, Mirna Luciano de Gois. **Obtenção e caracterização de argila piauiense paligorsquita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Piauí, Piauí. 2011.

SOUSA, Anna K. F.; OLIVEIRA, Guilherme C.; PATRÍCIO, Aline C. L.; SILVA, Marcílio M.; RODRIGUES, Meiry G. F. **Adsorção de gasolina e diesel por diversos adsorventes**. Annq. Natal, set. 2011. Disponível em: <<http://annq.org/eventos/upload/1330468365.pdf>>. Acesso em: 06 de maio 2015.

TEIXEIRA, Érico.; TEIXEIRA, Ângela A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TONNESEN, D. A. **Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati-PB**. 2010. 33f. Projeto de graduação (Curso de Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010.

TONNESEN, D. A.; LUZ, A.B; BERTOLINO, L. C. **Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati e Pedra Lavrada-PB**. In: Simpósio De Minerais Industriais Do Nordeste, 2, 2010, Campina Grande. Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. p. 31-38.

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 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, 1860 – 1871, 2002.