

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
Engenharia de Processos**

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA
REMOÇÃO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO**

Autora: Caroline Bertagnolli

Orientadora: Meuris Gurgel Carlos da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Março 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

B461p Bertagnolli, Caroline
Preparo e caracterização de argilas
organofílicas para remoção de derivados do
petróleo / Caroline Bertagnolli. --Campinas, SP:
[s.n.], 2010.

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva.
Dissertação de Mestrado - Universidade
Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia
Química.

1. Esmeclita. 2. Petróleo - Derivados. 3.
Adsorção. 4. Caracterização. I. Silva, Meuris
Gurgel Carlos da. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Synthesis and characterization of organoclays for the
removal of petroleum derived

Palavras-chave em Inglês: Smectite, Petroleum - Derived, Adsorption,
Characterization

Área de concentração: Engenharia de Processos

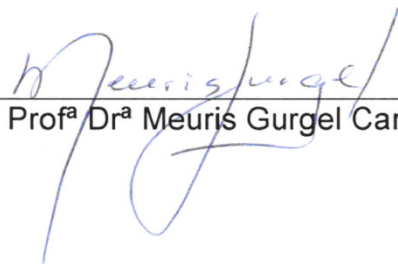
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Ana Paula Brescancini Rabelo, Marcelino Luiz
Gimenes

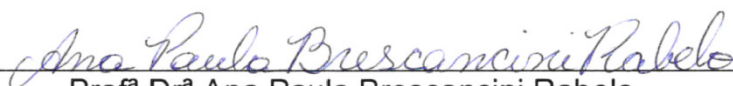
Data da defesa: 31/03/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

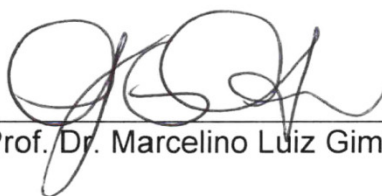
Dissertação de Mestrado defendida por Caroline Bertagnolli e aprovada em 31 de março de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profª Drª Meuris Gurgel Carlos da Silva

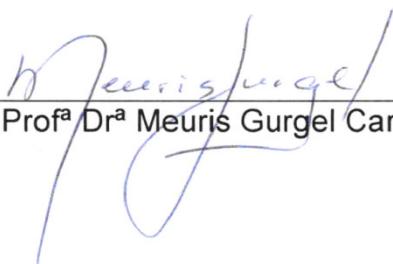


Profª Drª Ana Paula Brescancini Rabelo



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Caroline Bertagnolli em 31 de março de 2010.



Profª Drª Meuris Gurgel Carlos da Silva

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus pelo dom da vida, da perseverança e do amor. Aos meus pais, Carlos e Márcia, pelo amor e atenção, constante incentivo aos estudos e aos esforços realizados para que eu tenha chegado até aqui.

À Prof^a Dr^a Meuris Gurgel Carlos da Silva, por sua orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho, pela paciência, amizade e incentivo à minha vida acadêmica.

À Ana e à Jai pela grande amizade, incentivo nos momentos de dificuldade e conhecimentos transmitidos. Agradeço também aos demais colegas de laboratório, alunos de iniciação, em especial ao Caio Carvalho, e aos colegas de mestrado.

Aos funcionários da FEQ/UNICAMP, em especial ao Celso e Kelly que contribuíram na realização de algumas análises de caracterização deste trabalho.

Ao João Vitor pelo carinho, prontidão em estar comigo quando foi preciso realizar trabalhos em horários não convencionais e incentivo para que eu sempre fizesse o melhor possível.

À Lígia, Priscila e, mais recentemente, Ana Paula que morando comigo tornam a distância da família suportável, dividindo alegrias e dificuldades.

À Spectrochem pelas amostras de argila organofílica cedidas.

À FAPESP pelo apoio financeiro e ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização desta pesquisa.

RESUMO

Argilas bentonitas depois de submetidas a tratamentos químicos aumentam suas potencialidades para maior variedade de uso na remediação ambiental. As argilas organofílicas preparadas a partir de sais quaternários de amônio, que possuam pelo menos uma cadeia com 12 ou mais carbonos, destacam-se como adsorvente para separação de compostos orgânicos da água. Neste trabalho, foram obtidas argilas organofílicas a partir das argilas esmectitas do tipo Verde-Lodo e Bofe provenientes do município de Boa Vista - PB, utilizando os sais quaternários cloreto de cetil piridínio e cloreto de benzalcônio. A argila comercial Spectrogel, fornecida pela empresa Spectrochem também foi estudada para fins de comparação com as amostras produzidas em laboratório. O material obtido foi caracterizado por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e fisissorção de N₂. As argilas modificadas tiveram sua afinidade avaliada em ensaios de capacidade de hidratação em água, sorção e expansão em derivados do petróleo, no caso, gasolina, óleo diesel, óleo lubrificante e querosene. Para o conjunto argila/derivado do petróleo que apresentou melhor comportamento e para amostra comercial, foram realizadas cinéticas de remoção e ensaios em banho finito a temperatura ambiente, para avaliar a separação deste poluente presente em meio aquoso. Os resultados da caracterização indicam a efetivação do processo de organofilização e as mudanças ocorridas na estrutura física e química das argilas. Os ensaios de capacidade de hidratação mostraram a falta de afinidade da argila modificada pela água, enquanto os ensaios de sorção e expansão confirmam o caráter organofílico, evidenciando o potencial de uso das argilas modificadas como alternativa aos tratamentos existentes para remoção de compostos orgânicos de água.

Palavras-chave: esmectita; petróleo - derivados; adsorção; caracterização.

ABSTRACT

Bentonite clays organically modified with quaternary ammonium salt, whose features enable the interaction with organic compounds, have great potential use for environmental remediation such as adsorption of organic compounds from wastewater. In this work, organophilic clays 'Verde-Lodo' and 'Bofe' bentonite from the State of Paraíba (Brazil) were organophilized by intercalation of two different quaternary salts. The surfactants used were cetyl-pyridinium chloride and benzalkonium chloride. The commercial clay Spectrogel, provided by Spectrochem, was also studied for comparison with samples produced in laboratory. The obtained material had been characterized by use of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray techniques, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy and N₂ adsorption-desorption. The organophilic character was evaluated by swelling capacity test in water. The clay likeness for petroleum derived: gasoline, diesel oil, lubricant oil and kerosene oil were defined by sorption and swelling tests. The clay/petroleum derived that showed the best performance and commercial clay were performed kinetic removal and batch sorption, to evaluate the separation of this pollutant in water. The hydrophobic and organophilic character were observed by swelling capacity test in water, sorption and swelling tests. The potential for removal of petroleum derived from wastewaters was verified, it was showing potential use for environmental remediation.

Keywords: smectite; petroleum - derived; adsorption; characterization.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS	XII
NOMENCLATURA.....	XIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
 CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA.....	 4
2.1 ARGILAS	4
2.1.1 Classificação das Argilas	4
2.1.2 Propriedades das Argilas.....	9
2.1.3 Capacidade de troca catiônica.....	10
2.1.4 Argilas organofílicas.....	10
2.2 CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS DERIVADOS DO PETRÓLEO.....	14
2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO	21
2.3.1 Tipos de adsorção	23
2.3.2 Isoterma de adsorção	24
2.3.3 Interação das argilas com compostos orgânicos	27
 CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	 29
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	29
3.1.1 Material.....	29
3.1.2 Equipamentos.....	30
3.2 ATIVIDADE EXPERIMENTAL	30
3.2.1 Preparo das Argilas Organofílicas	30
3.2.2 Caracterização das Argilas	31
3.2.2.1 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica.....	32

3.2.2.2 Medida do espaçamento basal por difração de raios-X	33
3.2.2.3 Morfologia e composição química qualitativa	34
3.2.2.4 Análises térmicas - TGA e DSC	34
3.2.2.5 Investigação dos compostos presentes e intercalados	35
3.2.2.6 Determinação da área superficial e características dos poros	35
3.2.3 Ensaios de remoção de compostos orgânicos pelas argilas organofílicas	35
3.2.3.1 Capacidade de hidratação e de expansão em meio orgânico.....	36
3.2.3.2 Sorção e cinética de remoção do derivado	36
3.2.3.3 Ensaios de adsorção dos compostos BTEX	37
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.....	38
4.1.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)	38
4.1.2 Avaliação do espaçamento basal por difração de raios-X	38
4.1.3 Morfologia e composição química qualitativa	42
4.1.4 Comportamento térmico das argilas	47
4.1.5 Compostos presentes e intercalados.....	53
4.1.6 Área superficial e características dos poros	57
4.2 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COMPOSTOS DERIVADOS DO PETRÓLEO..	60
4.2.1 Capacidade de hidratação	61
4.2.2 Expansão em derivados do petróleo	62
4.2.3 Ensaios de sorção	64
4.2.4 Cinética de remoção	66
4.2.5 Ensaios de adsorção dos compostos orgânicos da gasolina.....	67
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
APÊNDICE I.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do agrupamento das folhas de tetraedros (T) e de octaedros (O). (a) dimórficos; (b) trimórficos. Fonte: adaptado de Santos (1975).	5
Figura 2.2 - Estrutura cristalina da esmectita. Fonte: adaptado de Díaz (1994).....	7
Figura 2.3 - Estrutura de uma esmectita. (a) expansão por hidratação dos cátions (Ca^{2+} , Na^+ e outros). (b) esmectita organofílica, preparada por mudança dos cátions naturais por cátions orgânicos, que expandem com a adsorção de compostos orgânicos. Fonte: adaptado de Konta (1995).....	12
Figura 2.4 - Arranjo dos cátions orgânicos no espaço interlamelar das argilas organofílicas. Fonte: adaptado de Lagaly (1986).	13
Figura 2.5 - Isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de McCabe et al. (1993).	24
Figura 2.6 - Seis tipos de isoterma de fisissorção de gases de acordo com a classificação da IUPAC. Fonte: adaptado de Rouquerol et al. (1999).....	26
Figura 3.1 - Fórmulas moleculares dos sais (a) cloreto de cetil piridínio e (b) cloreto de benzalcônio.	29
Figura 3.2 - Etapas do preparo de argilas organofílicas.	32
Figura 4.1 - Difractogramas das argilas sem tratamento, modificada com os sais quaternários, comercial e do sal cloreto de cetil piridínio.	40
Figura 4.2 - Imagens das argilas natural e organofílicas.	42
Figura 4.3 - Micrografias eletrônicas de varredura das argilas. Aumentos de (a) 100 X, (b) 500 X.....	45
Figura 4.4 - Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva da argila sem tratamento, das argilas modificadas com os diferentes sais e de argila comercial.	47

Figura 4.5 - Curvas de TGA e DTG de argilas sem modificação, tratadas com os diferentes sais quaternários, comercial e do sal cloreto de cetil piridínio.	49
Figura 4.6 - Curvas de DSC de argilas sem modificação, modificada com os sais quaternários de amônio e comercial.	52
Figura 4.7 - Espectros das argilas sem tratamento, modificada com os sais quaternários de amônio e comercial.	54
Figura 4.8 - Isotermas de adsorção (símbolo cheio) e dessorção (símbolo vazado) de N ₂ a 77K.	59
Figura 4.9 - Distribuição do tamanho de poros das argilas em estudo.....	60
Figura 4.10 - Comportamento em água das argilas sem modificação, modificada com os sais quaternários de amônio e comercial.	62
Figura 4.11 - Teste de expansão nos derivados do petróleo, sem agitação, das argilas naturais, modificadas com os sais quaternários e da amostra comercial.....	64
Figura 4.12 - Teste de expansão nos derivados do petróleo, com agitação, das argilas naturais, modificadas com os sais quaternários e da amostra comercial.....	64
Figura 4.13 - Teste de sorção nos derivados do petróleo das argilas sem modificação, modificadas com os sais quaternários e amostra comercial.	66
Figura 4.14 - Curva de sorção das argilas em gasolina.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação das argilas cristalinas.....	6
Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas relacionadas à mobilidade dos hidrocarbonetos.....	17
Tabela 2.3 - Valores orientados para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.....	18
Tabela 2.4 - Tratamentos para compostos orgânicos por processos físicos e químicos.	19
Tabela 2.5 - Definições sobre adsorção.....	22
Tabela 4.1 - Capacidade de troca catiônica das argilas naturais.....	38
Tabela 4.2 - Distância interplanar basal das argilas calculada pela Lei de Bragg.....	40
Tabela 4.3 - Perda de massa total de amostras de argila.....	49
Tabela 4.4 - Perda de massa de cada etapa de decomposição das argilas.....	50
Tabela 4.5 - Bandas e ligações para os espectros de infravermelho das argilas.....	55
Tabela 4.6 - Área superficial e volume de poros pelo método de BET.....	58
Tabela 4.7 - Grau de expansão.....	63
Tabela 4.8 - Concentrações iniciais dos compostos BTEX em água contaminada com 25% em volume de gasolina.....	68
Tabela 4.9 - Remoção dos compostos BTEX de água contaminada com 5% em volume de gasolina.....	69
Tabela A1 - Leituras da concentração de íons sódio das soluções de troca catiônica com amônio.....	85

NOMENCLATURA

°C = graus Celsius

Å = Angstrom (10^{-10} metro)

d = espaçamento basal ou distância interplanar basal

λ = comprimento de onda do raio-X

θ = ângulo de difração

cm = centímetro

g = grama

h = hora

kV = quilo Volt

m² = metro quadrado

mA = mili Ampère

meq = miliequivalente

µg = micrograma (10^{-6} grama)

mg = miligrama (10^{-3} grama)

min = minuto

mL = mililitro (10^{-3} litro)

mmHg = milímetro de mercúrio

µm = micrometro (10^{-6} metro)

nm = nanômetro (10^{-9} metro)

ppm = partes por milhão (mg/L)

rpm = rotações por minuto

ton = tonelada

AIPE = *Association Internationale pour l'Etude des Argiles*

ANP = Agência Nacional do Petróleo

ASTM = *American Society for Testing and Materials*

BDDT = classificação proposta por S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming e E. Teller, 1938

BTEX = benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

CETESB = Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CIMA = Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool
CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC = capacidade de troca catiônica
DSC = calorimetria diferencial de varredura
DTA = análise térmica diferencial
DTG = derivada da curva termogravimétrica
EDX = espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
EPA = *Environmental Protection Agency*
FEQ = Faculdade de Engenharia Química
FTIR = espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HPA = hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IQ = Instituto de Química
IUPAC = *International Union of Pure and Applied Chemistry*
LCPP = Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos
LEA = Laboratório de Engenharia Ambiental
LRAC = Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração
LQA = Laboratório de Química Ambiental
TGA = análise termogravimétrica

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Bilhões de metros cúbicos de água de descarte contendo compostos orgânicos e oleosos são gerados diariamente no mundo, como por exemplo, água misturada a derivados do petróleo que é produzida durante a extração e o refino, resíduos gerados por indústrias dos mais variados ramos que utilizam óleos e hidrocarbonetos, como as automobilísticas, químicas, de máquinas, plantas de aeronaves, etc. Além dessas fontes, pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de distribuição favorecidos pelo envelhecimento dos tanques de estocagem promovem a contaminação de solos e águas por compostos orgânicos. Compostos como hidrocarbonetos e o grupo constituído pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e mistura de xilenos (BTEX) fazem parte da constituição de derivados do petróleo como a gasolina. Em decorrência dos perigos ambientais e ao homem que podem provocar, as legislações no mundo e, em particular no Brasil, tem se tornado cada vez mais rigorosas.

A mistura de água e derivados do petróleo deve ser tratada para separar os compostos orgânicos da água antes que retorne ao meio ambiente ou mesmo seja reutilizada no processo. Geralmente são instalados equipamentos de separação, uso de processos químicos como o de oxidação, dentre outros, visando reduzir as concentrações dos compostos orgânicos e oleosos derivados do petróleo da água residual. A bioremediação, aspersão de ar e *pump and treat* são técnicas usadas na remediação de solos e águas subterrâneas impactadas por estes compostos. Contudo, estas tentativas não reduzem suficientemente os conteúdos, com isso, sistemas de purificação com argilas organofílicas vêm sendo utilizados com sucesso no “refino”, isto é, na separação final dos compostos orgânicos para que a água de descarte atenda aos limites ambientais.

As argilas apresentam inúmeras aplicações e são utilizadas há muitas décadas como matéria-prima para fabricação de tijolos, telhas e pisos cerâmicos. O interesse industrial e a pesquisa científica por essa substância natural vêm crescendo, com usos

em fertilizantes, catalisadores, agentes descorantes e clarificadores de óleos e gorduras, agentes tixotrópicos para perfuração de petróleo, material adsorvente e até mesmo como remediador e isolador para proteção ambiental, possibilitando confinar grandes quantidades de poluentes em pequenas quantidades de sólido, e de forma mais estável. Além disso, as argilas, em especial as de Boa Vista - PB, existem em grande abundância e podem reduzir custos da extração da gipsita, devido sua sobreposição as jazidas deste minério. Na sua forma estrutural, as argilas são hidrofóbicas, sendo ineficientes para adsorção de compostos orgânicos. Quando submetidas a tratamentos químicos com sais quaternários de amônio sua superfície pode ser alterada apresentando um caráter hidrofóbico e organofílico.

Devido às argilas organofílicas possuírem uma grande afinidade pelos compostos orgânicos seu uso vem sendo largamente estudado para adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e de contaminantes orgânicos. Além disso, são utilizadas no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, no revestimento de tanques de óleo ou de gasolina e de aterros.

Como destacado por Gitipour et al. (1997), o desenvolvimento de um processo limpo, eficiente e seguro utilizando argilas modificadas seria uma solução promissora para o tratamento de águas residuais, para controle de vazamentos e em tanques de estocagem de petróleo para adsorção de compostos orgânicos prevenindo o meio ambiente de contaminação, sendo ainda uma alternativa aos tratamentos atuais e práticas de disposição dos resíduos. Desta maneira este trabalho se propõe a preparar, caracterizar e avaliar argilas com propriedades para tratamento de águas contendo compostos orgânicos.

1.2 OBJETIVOS

Tendo em vista a possibilidade de uso de argilas nacionais presentes em abundância e com baixo custo para produção de argilas organofílicas visando a remediação ambiental, definem-se como objetivos deste trabalho o preparo e caracterização de argilas organofílicas a partir de dois tipos diferentes de sais

quaternários de amônio para a avaliação do potencial de aplicação na remoção de derivados do petróleo como gasolina, óleo diesel, querosene e óleo lubrificante da água.

O desenvolvimento deste trabalho engloba as seguintes etapas:

- Produzir argilas organofílicas a partir de amostra natural da argila do tipo “Verde-Lodo” e do tipo “Bofe”, provenientes do Estado da Paraíba, e de diferentes sais quaternários de amônio;
- Caracterização das argilas organofílicas produzidas e de amostra organofílica comercial através de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, análises térmicas (termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e fisissorção de N₂;
- Avaliação da mudança de afinidade por água através da capacidade de hidratação;
- Realização de ensaios de expansão e sorção das argilas organofílicas produzidas e comercial nos derivados do petróleo;
- Desenvolvimento de cinéticas de sorção e ensaios experimentais em banho finito do melhor conjunto argila/derivado para avaliação do potencial de remoção destes materiais adsorventes.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

Neste item é apresentada uma revisão da literatura relativa à argila, processo de organofilização, compostos orgânicos e conceitos sobre adsorção.

2.1 ARGILAS

Argila, segundo Santos (1992), é definida como uma rocha natural, terrosa de granulação fina (com diâmetro normalmente inferior a $2\ \mu\text{m}$) e formada quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, como feldspatos e micas, que se decompõem formando a argila que cobre a superfície do solo (ABREU, 1973). 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 um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles, e estas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SANTOS, 1975).

Segundo a *Association Internationale pour l'Etude des Argiles* (AIPEA) a definição recomendada para argila é de um material de ocorrência natural composto principalmente de minerais finamente granulados, geralmente plástico em contato com água e se torna rígido após secagem ou queima, enquanto argilominerais são definidos como minerais filossilicatos que dão plasticidade à argila e que endurecem após secagem ou queima (GUGGENHEIM et al., 2006). As definições não usam o termo rocha e delimitam diferenças entre argila e argilomineral, podendo este último ter natureza sintética, sem critério de tamanho de partícula e incluir não-filossilicatos (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

2.1.1 Classificação das Argilas

Todas as argilas têm sua composição dominada por sílica (SiO_2), contudo esta não é uma boa forma de distinção entre seus diferentes tipos. Geralmente os elementos

Al, Mg, Fe, K e ainda Na e Ca, são indicadores do tipo de argila. Outro critério adequado de diferenciação entre os tipos de argila é a distância entre as folhas de estruturas cristalinas (espaçamento basal) das quais as camadas de argilominerais são constituídas (VELDE, 1992).

Existem cerca de 45 argilominerais cristalograficamente diferentes entre si, sendo estudados em grupos. Os argilominerais cristalinos são subdivididos nas seguintes classes gerais: silicatos cristalinos com reticulado em camadas ou lamelar (*layer lattices*) e silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa (*chain lattices*). Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em três grupos: camada 1:1 (dimórficos), camadas 2:1 (trimórficos) e camadas 2:2 (tetramórficos) (SANTOS, 1975). A nomenclatura 1:1 e 2:1 se prende ao número de camadas de tetraedros de SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária do reticulado cristalino do argilomineral, esquematizadas na Figura 2.1.

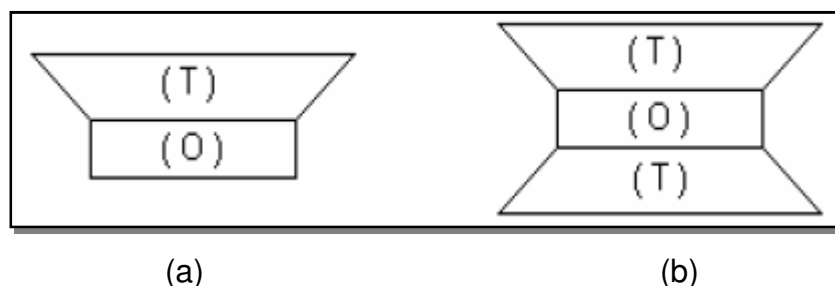


Figura 2.1 - Esquema do agrupamento das folhas de tetraedros (T) e de octaedros (O). (a) dimórficos; (b) trimórficos. Fonte: adaptado de Santos (1975).

Os silicatos de estruturas fibrosas são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita, este último também chamado attapulgita. A Tabela 2.1, adaptada por Gomes (1988) resume os grupos sistemáticos de classificação das argilas cristalinas.

Tabela 2.1 - Classificação das argilas cristalinas.

Arranjo das camadas e grupo	Exemplos de espécies
2:1 Talco	talco: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ pirofilita: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2:1 Esmectita	hectorita: $\text{E}^{+}_{0,33}(\text{Mg}_{2,67}\text{Li}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$ montmorilonita: $\text{E}^{+}_{0,33}(\text{Mg}_{1,67}\text{Li}_{0,37})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$
2:1 Vermiculita	vermiculita: $\text{K}(\text{Al}, \text{Li})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ vermiculita: $\text{E}^{+}_{0,86}(\text{MgFe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}\text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$
2:1 Mica	lepidolita: $\text{K}(\text{Al}, \text{Li})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ilita: $\text{K}(\text{Al}, \text{Li})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
1:1 Caulinita	caulinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Fonte: Gomes (1988).

O maior número de argilominerais tem a estrutura lamelar e pode ser subdividido em função de propriedades estruturais, tais como:

- distância interplanar basal;
- grau de substituição na camada de octaedros da cela unitária, o que caracteriza os argilominerais dioctaédricos e trioctaédricos. Dioctaédricos são aqueles em que cerca de duas das três posições na camada de octaedros da metade da cela unitária são ocupadas por cátions; trioctaédricos são aqueles em que as três posições são ocupadas por cátions;
- possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, como as de água, etilenoglicol ou glicerol, aumentando a distância interplanar basal;
- tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo.

Assim, têm-se dentro dos argilominerais lamelares os seguintes grupos principais: caulinita; esmectita; vermiculita; micas hidratadas; cloritas e grupo dos argilominerais de camada mista (SANTOS, 1992).

Os argilominerais do grupo da esmectita, de interesse deste estudo, (ex.: montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas folhas de silicato de tetraedros, com uma folha central de octaedros, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, como mostra Figura 2.2. Substituições isomórficas do alumínio por silício na folha de tetraedros ou do alumínio por ferro ou magnésio na folha de octaedros, tornam as camadas desequilibradas eletricamente com deficiência de cargas positivas de 0,66 cátion monovalente por cela unitária. A superfície da argila negativamente carregada tem sua carga neutralizada pela presença de cátions no espaço interlamelar que não estão fixos irreversivelmente, podendo ser trocados por outros (SANTOS, 1975).

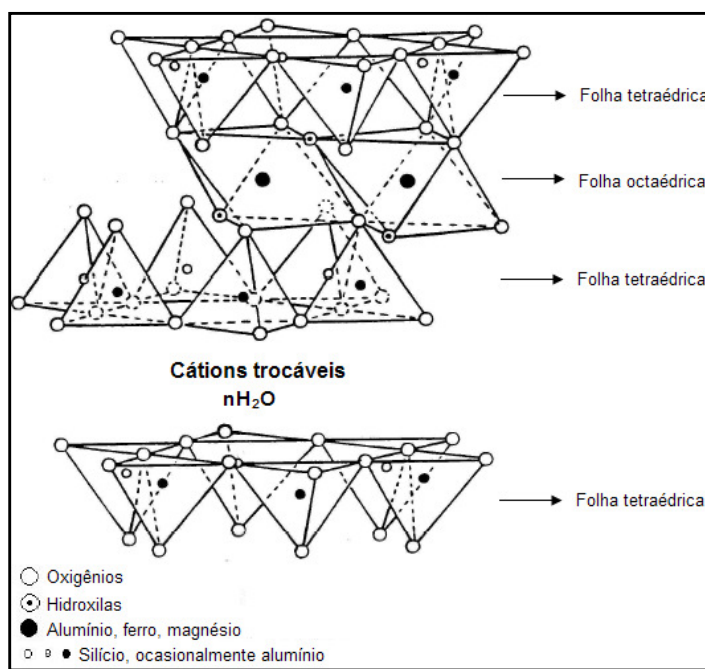


Figura 2.2 - Estrutura cristalina da esmectita. Fonte: adaptado de Díaz (1994).

A fórmula teórica do grupo da esmectita é $Al_4Si_8O_{20} (OH)_4 \cdot nH_2O$ (n = água interlamelar), mas os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido

às substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis. Estas se caracterizam por apresentarem dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio normalmente substituído parcial ou totalmente por Mg^{2+} ou Fe^{3+} .

A bentonita é uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, não importando qual seja a origem geológica. Este grupo possui alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal ou, ainda, grande possibilidade de ativação (ABREU, 1973).

As bentonitas são de grande uso industrial, podendo ser classificadas em dois tipos: expansivas ou não expansivas em contato com água. A diferença se deve a formação de géis tixotrópicos e à possibilidade de aumentar até vinte vezes seu volume em relação a argila seca do primeiro tipo. Ambas são idênticas em composição mineralógica, diferindo nos cátions trocáveis, que são, no tipo que não expande, cálcio e magnésio ou, um grau elevado de magnésio e ferro em substituição isomórfica na folha de tetraedros, enquanto as que expandem têm sódio como cátion interlamelar. A troca do sódio por cálcio ou magnésio em uma argila sódica destrói a propriedade de expandir e dispersar espontaneamente em água. A argila, em dispersão aquosa, sedimenta e permanece precipitada ou floculada, não formando géis tixotrópicos (VELDE, 1992; MEIRA, 2001).

A produção estimada de bentonita bruta no Brasil em 2007 atingiu 329.647 ton, sendo 88,5 % da bentonita bruta brasileira produzida no Estado da Paraíba (REZENDE, 2008). As bentonitas do nordeste brasileiro normalmente estão sobrepostas em quantidades significativas em depósitos de gipsita que é um mineral de grande interesse industrial sendo utilizada como carga para papel, na fabricação de tintas, pólvora, no acabamento de tecidos de algodão, e é amplamente empregada na indústria da construção civil (SOBRINHO, 2001). Portanto, o aumento e a diversificação de uso da bentonita possibilitam a redução de custos extrativos da gipsita, além de se constituir em um material alternativo à substituição de outros adsorventes de maior custo.

As argilas podem ser modificadas ou submetidas a processos para melhorar sua capacidade de adsorção. Em geral, as bentoníticas são secas, britadas e moídas

em moinhos de bolas até a granulometria adequada, em seguida pode ser ativada quimicamente ou calcinada (KONTA, 1995).

2.1.2 Propriedades das Argilas

O conhecimento das propriedades das argilas é muito importante para definir suas aplicações e usos. Abreu (1973) descreve as principais propriedades como sendo:

Tamanho das partículas: as argilas são constituídas por partículas fracamente agregadas, que se dispersam na água permitindo a separação das partículas maiores (que sedimentam), das menores (que se mantêm em suspensão coloidal).

Área superficial: a forma cristalográfica em camadas e o pequeno diâmetro proporcionam, em geral, uma grande área superficial relativa à massa de material em um grão de argila.

Plasticidade: possibilidade de molde das argilas, quando molhadas, conservando as formas que lhe são dadas. A plasticidade aumenta com a diminuição do tamanho das partículas da argila e com a presença de matéria húmica.

Retração: contração pela secagem devido à perda de água e conseqüentemente aproximação das partículas. O índice de contração varia com a natureza das argilas, sendo maior naquelas que apresentam partículas mais finas.

Refratariedade: propriedade na qual a estrutura não é modificada quando submetida a altas temperaturas. O ponto de fusão das argilas depende da sua constituição química. As argilas de alto ponto de fusão são chamadas refratárias e correspondem às de natureza caulínica; as montmorilonitas e as illitas têm menor ponto de fusão.

Tixotropia: as argilas coloidais dispersas na água, numa adequada concentração, adquirem o estado de gel, solidificando-se quando ficam em repouso; se sofrerem uma agitação, passam novamente ao estado de gel.

É importante também se conhecer outras propriedades, principalmente quando a aplicação da argila se faz como adsorvente, neste caso devem-se avaliar propriedades físicas, tais como: porosidade, distribuição de tamanho e tipo de poros, massa específica e estrutura morfológica, além de sua composição química.

2.1.3 Capacidade de troca catiônica

Corresponde a medida da capacidade que determinados aluminossilicatos têm de adsorver e trocar íons. Normalmente os cátions são trocados e seu poder de troca está relacionado à carga e ao tamanho dos íons em solução (AGUIAR; NOVAES, 2002). A capacidade de troca catiônica (CTC) resulta de substituições isomórficas nas folhas de octaedros e de tetraedros ou ainda de ligações químicas quebradas nas arestas das partículas, onde o H_3O^+ interage (AMMANN; BERGAYA; LAGALY, 2005). A CTC é uma propriedade fundamental dos argilominerais, especialmente quando usados como adsorventes, sendo importante para a troca de íons durante sua modificação.

A determinação desta capacidade vem sendo reportada por diversos autores (HANG; BRINDLEY, 1970; KAHR; MADSEN, 1995; BERGAYA; VAYER, 1997) empregando trocas com azul de metileno, complexos de cobre e o tradicional método do acetato de amônio (MACKENZIE et al., 1951), envolvendo a completa troca dos cátions existentes na argila natural por determinadas espécies catiônicas. A escolha da técnica mais adequada, segundo Ammann et al. (2005), depende da faixa de CTC, dos cátions existentes no espaço interlamelar e das camadas do argilomineral.

Segundo Grim (1968) as argilas esmectíticas do Estado da Paraíba, interesse deste trabalho, geralmente apresentam valores de CTC entre 50 e 90 meq/100 g de argila, visto a alta quantidade de impurezas ou baixo nível de substituições isomórficas que possuem. Santos (1975) em análise de argilas montimorilonitas e bentonitas de todo o país apresentou valores de CTC variando de 22 a 151 meq/100 g de argila.

2.1.4 Argilas organofílicas

As propriedades naturais da superfície das argilas podem ser modificadas por reações de troca de íons, exemplo disso é a troca por cátions orgânicos. As argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas em seu espaço interlamelar, em função de suas propriedades terem sido modificadas pelo aumento da hidrofobicidade e organofilicidade são denominadas argilas organofílicas (YARIV; CROSS, 2002; KWOLEK et al., 2003; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Geralmente este tipo de argila é produzida pela adição de sais quaternários de amônio, possuindo pelo menos uma cadeia com doze ou mais átomos de carbono, a dispersões aquosas de bentonitas, ocorrendo troca dos cátions inorgânicos pelos cátions alquilamônio (DÍAZ, 1994). Os cátions quaternários de amônio frequentemente utilizados têm fórmula geral $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2NRR']^+$, onde R e R' são grupos de hidrocarbonetos e dependendo da fórmula da molécula as argilas podem ter diferentes propriedades e habilidades de sorção (VIANNA, 2005). Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial da argila bentonita quando dispersa em meios orgânicos (LEE et al., 1990). O grupo de argilas esmectíticas é muito utilizado no preparo de argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais e elevadas área superficial e capacidade de troca catiônica, proporcionando rápidas reações de intercalação, com trocas completas (SANTOS, 1992). A Figura 2.3 mostra as estruturas da argila esmectita natural e organofílica e, ainda, suas relações com água e compostos orgânicos, respectivamente. Quando em solução aquosa as lamelas da argila estão mais separadas umas das outras, o que facilita a introdução de compostos orgânicos para torná-la organofílica (BARBOSA et al., 2006; PEREIRA, 2008). Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de expandir em solventes orgânicos e um caráter organofílico elevado.

A geometria das moléculas orgânicas, a densidade da carga elétrica das argilas e o comprimento da cadeia alquílica influenciam a orientação do cátion orgânico no espaço interlamelar da argila organofílica. As orientações dos cátions alquilamônio foram inicialmente apresentadas por Lagaly e Weiss (1969) que caracterizam o tipo de estrutura com base nos espaçamentos basais encontrados com a análise de difração de raios-X.

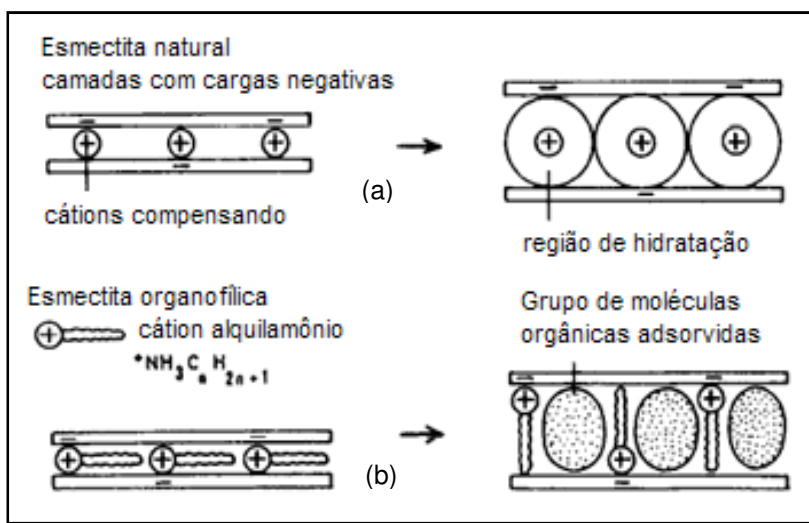


Figura 2.3 - Estrutura de uma esmectita. (a) expansão por hidratação dos cátions (Ca^{2+} , Na^+ e outros). (b) esmectita organofílica, preparada por mudança dos cátions naturais por cátions orgânicos, que expandem com a adsorção de compostos orgânicos. Fonte: adaptado de Konta (1995).

A Figura 2.4 mostra esquematicamente que a forma de orientação dos cátions orgânicos reflete nos espaçamentos basais obtidos após o processo de organofilização, sendo possíveis os seguintes tipos de configuração:

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

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

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

Estrutura tipo parafina: espaçamento >2,22 nm, cátions inclinados entre as camadas da argila (LAGALY, 1982; YARIV; CROSS, 2002; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). Em alguns casos o arranjo do tipo parafina (ou complexo parafínico) é mais provável que o pseudo-tricamada (ou pseudotrimolecular), devido ao melhor ajuste dos grupos amônio com os átomos de oxigênio da superfície, visto que no pseudo-tricamada as cadeias estão mais empacotadas (LAGALY, 1986).

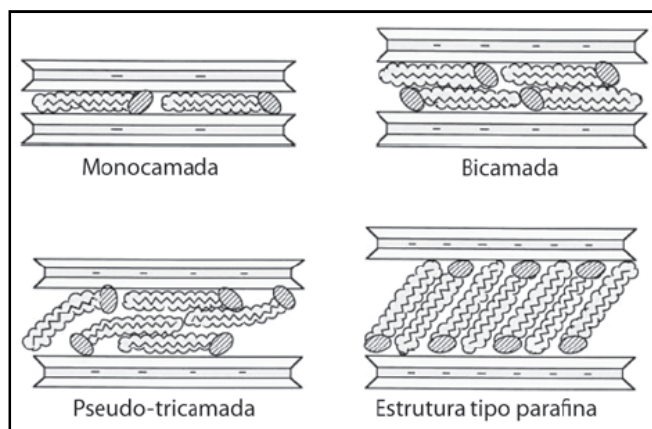


Figura 2.4 - Arranjo dos cátions orgânicos no espaço interlamelar das argilas organofílicas. Fonte: adaptado de Lagaly (1986).

Vaia et al. (1994) combinaram as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para avaliar o arranjo dos íons alquilamônio intercalados em argilas organofílicas, através do monitoramento de estiramentos e deformações angulares das ligações CH_2 como função da densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e temperatura. Verificou-se que cadeias intercaladas existem em vários graus de ordenação e que podem variar de estruturas semelhantes a um líquido ou a um sólido.

A modificação do arranjo dos cátions alquilamônio com o aumento da cadeia alquílica variando de 6 a 18 carbonos foi comprovada por Lagaly et al. (1976). Xu e Zhu (2009) definiram o tipo de estrutura através da análise do espaçamento subtraindo a espessura da camada da bentonita ($\sim 9,6 \text{ \AA}$) do espaçamento d_{001} e avaliando o comportamento da posição das bandas de vibração do CH_2 para argilas preparadas com diferentes relações de capacidade de troca catiônica, verificando a mudança da estrutura monocamada para parafínica à medida que a quantidade de sal aumentava.

As argilas de forma geral apresentam uma vasta área de utilização, desde constituinte essencial para fabricação de tijolos, telhas, azulejos e pisos cerâmicos (SANTOS, 1975) até seu uso como material sorvente, remediador e isolador para proteção ambiental (KONTA, 1995). As argilas organofílicas vêm sendo utilizadas no controle da viscosidade de suspensões de produtos orgânicos; para controle de

opacidade e viscosidade de tintas, como constituinte de sua formulação; no preparo de lacas termo-resistentes, adesivos, produtos farmacêuticos e de cosméticos (YARIV; CROSS, 2002). Atualmente, o uso das argilas organofílicas na produção de nanocompósitos poliméricos, bentonita/polímero, vem ganhando destaque, devido a melhoria das propriedades mecânicas, físicas e químicas, redução do peso e de custo que as argilas organofílicas proporcionam ao material (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

O emprego de argilas organofílicas para prevenção da poluição ambiental deve-se à alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas, tendo grande potencial como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da água e residuais (WOLFE; DEMIREL; BAUMANN, 1985). Alguns trabalhos indicam a eficiência desse tipo de argila no revestimento de reservatórios de disposição de resíduos (SHENG; BOYD, 1998), no tratamento de efluentes, no derramamento controlado em tanques de óleo ou gasolina, no revestimento de aterros e em barreiras de contenção (LO; LEE; MAK, 1998; KOCH, 2002).

Segundo Paiva (2009) as argilas organofílicas comerciais mais conhecidas são as utilizadas para produção de nanocompósitos poliméricos, preparadas a partir da bentonita e de diferentes sais quaternários de amônio. Algumas empresas que produzem argilas organofílicas são a Nanocor, *Southern Clay Products (Rockwood Additives)* e a Laviosa Chemica Mineraria. No Brasil a empresa Spectrochem produz argilas organofílicas para fins de descoramento de óleos, espessante e como fluido de perfuração.

2.2 CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS DERIVADOS DO PETRÓLEO

Lubrificantes, graxas, óleo cru, diesel e hidrocarbonetos leves como querosene e gasolina são comumente encontrados contaminando solos e águas. Grandes volumes de água misturada a derivados do petróleo são produzidos durante sua extração e refino, além de resíduos gerados por indústrias dos mais variados ramos que utilizam óleos e hidrocarbonetos, como as indústrias automobilísticas, plantas de aeronaves,

indústrias químicas, de máquinas, etc. Hidrocarbonetos monoaromáticos, como os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) como naftaleno, fenantreno, pireno e antraceno são liberados dos derivados do petróleo contaminando solos e águas subterrâneas. Estes compostos têm se tornado uma preocupação ambiental devido aos riscos de acidentes ambientais e consequente contaminação de solos e águas além dos danos que podem causar a saúde humana, aos animais e plantas (ALTHER, 1995; ZOUBOULIS; AVRANAS, 2000; CORSEUIL; KAIPPERB; FERNANDES, 2004; DUARTE et al., 2004; PEREIRA et al., 2005).

O aumento da escala de produção e utilização faz da exploração, refino, e transporte do petróleo e de seus derivados os grandes responsáveis pela poluição de solos e águas por compostos orgânicos. Os postos de combustíveis constituem-se como fonte potencial de contaminação de solos e do lençol freático, em função dos produtos (gasolina, diesel e álcool) que manipulam e da forma que são armazenados e vendidos. Embora os grandes vazamentos acidentais de petróleo sejam preocupantes, Tiburtius et al. (2005) destacam os pequenos e contínuos vazamentos de combustível de postos de distribuição como principal fonte de contaminação. Durante as atividades de abastecimento e descarga de combustíveis, troca de óleo e lavagem dos veículos ocorre perda de material que carregado pela chuva pode atingir rios, lençóis freáticos e galerias pluviais, somado ainda ao envelhecimento de tanques de estocagem, com o surgimento de rachaduras e corrosão (CORSEUIL et al., 1998).

A *Environmental Protection Agency* - EPA (Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana) estima que existam mais de 2,1 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis nos Estados Unidos. Mais de 478.000 casos de vazamentos provocando contaminações foram registrados até março de 2008, sendo que muitos destes sítios contaminados têm provocado a poluição de águas usadas para abastecimento público.

No Brasil não existem estatísticas sobre a magnitude deste problema no âmbito nacional, mas a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB publicou em novembro de 2008 uma relação de áreas contaminadas e as atividades causadoras

para o estado de São Paulo. Destaca-se uma contribuição de 78% do número total de áreas contaminadas aos postos de combustíveis (1.953 registros), fato ligado ao desenvolvimento do programa de licenciamento que se iniciou em 2001, com a publicação da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA n° 273 de 2000, que dentre outras ações, exigiu a investigação do empreendimento a ser licenciado, bem como a realização da troca dos equipamentos com mais de 15 anos de operação. Solventes aromáticos e combustíveis líquidos constituem os principais grupos de contaminantes encontrados, tendo sido, conforme o relatório, somente 3% das áreas contaminadas reabilitadas.

Os combustíveis provenientes do petróleo contêm compostos potencialmente tóxicos e sua composição varia em função da origem, características e processamento, além da localização geográfica da refinaria e sazonalidade. A gasolina, por exemplo, contém aproximadamente 200 diferentes hidrocarbonetos, não incluindo aditivos, e com uma fração aromática composta por BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), os quais apresentam propriedades físico-químicas que os tornam mais solúveis em água caracterizando-os como maiores responsáveis pelos problemas de poluição (GITIPOUR et al., 1997; NAKHLA, 2003). A Tabela 2.2 apresenta os valores de solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos em comparação com compostos alifáticos de mesmo número de carbonos, indicando maior mobilidade em água e em sistemas água-solo devido ao menor coeficiente de partição entre octanol-água (WATTS et al., 2000).

A presença de 20 a 25% de etanol na gasolina brasileira (Resolução Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool - CIMA n° 37 de 27 de junho de 2007) potencializa a solubilidade dos BTEX em água e, conseqüentemente, sua mobilidade, além de dificultar a biodegradação natural (CORSEUIL; FERNANDES, 1999).

Os BTEX são extremamente tóxicos à saúde humana, apresentando toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações e prejudicam o sistema nervoso central. A inalação de tolueno e xilenos induz distúrbios na fala, visão e audição e, ainda, a associação de benzeno e xilenos pode levar ao surgimento de tumores cerebrais (SNYDER; KALF, 1994). Órgãos mundiais de saúde como a *Internation Agency for Research on Cancer* (Agência Internacional de Pesquisa de Câncer) e a *National*

Institute for Occupational Safety and Health (Agência Norte-Americana de Saúde e Segurança Ocupacional) e no Brasil a portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST nº 3) de 10 de março de 1994, incluem o benzeno como produto cancerígeno, com maior frequência na ocorrência de leucemias e com capacidade de provocar mutagenicidade e danos à medula óssea. Os hidrocarbonetos aromáticos derivados do petróleo podem se ligar às moléculas protéicas e ao tecido gorduroso, sendo incorporados pela flora e fauna e são transferidos através da cadeia alimentar sem alterações na sua estrutura (DAMAS et al., 2000).

Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas relacionadas à mobilidade dos hidrocarbonetos.

Composto	Solubilidade em água (mg/L)	Log K_{ow}
Benzeno	1760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xileno	163-185	2,95-3,26
Nonano	0,122	4,67
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

K_{ow} : coeficiente de partição octanol-água. Fonte: Watts et al. (2000).

Em decorrência destes problemas a legislação mundial tem se tornado cada vez mais restritiva, com limite máximo para concentração do benzeno em água potável de 5 µg/L, conforme estabelecido pela EPA, enquanto no Brasil, a resolução nº 396/08 do CONAMA estabelece valores máximos permitidos para que a água seja considerada potável de 5, 200, 170, 300 µg/L para benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos, respectivamente. A Tabela 2.3 mostra os valores orientados para proteção da qualidade de solos e águas subterrâneas pela CETESB. Os valores de intervenção indicam os limites de contaminação nos locais com risco potencial à saúde humana.

Tabela 2.3 - Valores orientados para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.

Hidrocarbonetos aromáticos voláteis	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco) ⁽¹⁾				Água subterrânea (µg/L)
	Prevenção	Intervenção agrícola	Intervenção Residencial	Intervenção industrial	Intervenção
Benzeno	0,03	0,06	0,08	0,15	5
Etilbenzeno	6,20	35	40	95	300
Tolueno	0,14	30	30	75	700
Xilenos	0,13	25	30	70	500

(1) - Procedimentos analíticos devem seguir SW-846, com metodologias de extração de inorgânicos 3050b ou 3051 ou procedimento equivalente. Fonte: CETESB (2005).

Os BTEX ocorrem normalmente em concentrações que variam de 1 a 50 mg/L em águas subterrâneas (BAIRD, 2002), enquanto a concentração de benzeno dissolvido na água contaminada por gasolina pode chegar a 30 mg/L (SILVA et al., 2002).

Diversas tecnologias são utilizadas para remediação de águas subterrâneas impactadas com hidrocarbonetos do petróleo, podendo ser classificadas em ativas, como por exemplo, a biorremediação *in situ* e aspersão de ar ou passivas, sem a intervenção do homem, como a atenuação natural monitorada (NUNES; CORSEUIL 2007). A remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo é complexa e relativamente longa podendo-se optar por técnicas de remediação no local “*in situ*” ou fora do local “*ex situ*” (HIGARASHI, 1999). A escolha da melhor técnica depende de características como o local contaminado, a legislação vigente, custos, interações do contaminante com o meio e tempo para remediação (KHAN; HUSAIN, 2004).

Para tanto, é importante ressaltar que os processos físicos e químicos são os mais utilizados para a remediação, destacando-se os tratamentos *pump and treat*

(bombear e tratar) e *air stripping* (injeção de ar). O primeiro consiste no bombeamento da água contaminada, tratamento e descarga, às vezes novamente ao reservatório original (JIANG; VANE; SIKDAR, 1997), enquanto o segundo transfere os voláteis para atmosfera ou para tratamento em uma corrente gasosa devido a injeção de ar. A Tabela 2.4 resume os principais tratamentos físicos e químicos e suas características. Esses processos envolvem a associação de tecnologias tornando-os relativamente longos e aumentando custos (TIBURTIUS, 2008).

Tabela 2.4 - Tratamentos para compostos orgânicos por processos físicos e químicos.

Tecnologia	Aplicação	Processo
<i>Pump-and-treat</i>	<i>ex situ</i>	físico-químico
<i>Air stripping</i>	<i>in situ</i>	físico
Lavagem do solo	<i>in situ</i> <i>ex situ</i>	físico
Extração de vapor	<i>in situ</i>	físico
Estabilização Solidificação	<i>in situ</i> <i>ex situ</i>	físico-químico
Barreiras Reativas	<i>in situ</i>	físico-químico

Fonte: adaptado de Tiburtius (2008).

Além dos tratamentos já citados se destaca a bioremediação através da oxidação biológica por microorganismos que decompõem a matéria orgânica em CO₂ e H₂O, viável para reparo de grandes volumes e extensões contaminadas (FANG; BARCELONA, 2003); na atenuação natural monitorada, ou seja, somente sob condições favoráveis, ocorre a redução da massa e toxicidade dos poluentes; e os processos oxidativos avançados que têm como principal característica a geração de radicais hidroxilas, que reagem rapidamente com muitos compostos orgânicos, resultando na formação de radicais orgânicos que em contato com oxigênio, dão início a uma série de reações de degradação chegando a CO₂ e H₂O (AMIRI; BOLTON; CATER, 1997).

A dificuldade de atender os parâmetros exigidos pela legislação, a ineficiência, os elevados custos e/ou a complexidade operacional aumentam o interesse por tecnologias alternativas e de polimento, dentre as quais é possível destacar a adsorção utilizando argilas organofílicas como adsorvente (ZHOU et al., 2008; XU; ZHU, 2009; PATEL; BAJAJ; JASRA, 2009; CAVALCANTI; ABREU; SOBRINHO, 2009). Isso, pois minerais argilosos de solos e sedimentos podem ter seu caráter naturalmente hidrofílico alterado para organofílico, atuando como adsorventes para compostos orgânicos derivados do petróleo como gasolina, óleo diesel, xileno e tolueno (PEREIRA, 2003). Somado as vantagens relativas a custos de processo e de materiais, visto a facilidade e flexibilidade operacional e a abundância deste adsorvente no Brasil. As argilas organofílicas podem ser utilizadas em tratamentos usuais, como alternativa ao uso do carvão ativo, como material impermeabilizante, formando barreiras reativas permeáveis, dentre outras formas.

Sharmasarkar et al. (2000) prepararam uma mistura de BTEX dissolvida em água, com composição comparável a da gasolina, para estudar a adsorção por argila sódica e argilas organofílicas modificadas com três diferentes cátions orgânicos observando mecanismos de adsorção para as argilas organofílicas com maior capacidade de remoção e de partição na retenção dos compostos pela argila sódica. Posteriormente, os dados foram melhor ajustados ao modelo de Freundlich e pela avaliação do equilíbrio verificou-se que a quantidade da mistura de BTEX adsorvida foi maior do que a dos compostos individuais.

A investigação da capacidade de adsorção e retenção de hidrocarbonetos da gasolina foi testada por Burns et al. (2003) com argila bentonita modificada com benziltriethylamônio e hexadeciltrimetilamônio. As cinéticas de equilíbrio do benzeno para ambos os sais foram satisfatórias, podendo-se, segundo os autores, utilizar os materiais na contenção de vazamentos de tanques de gasolina.

Pereira et al. (2005) modificaram organicamente argilas esmectitas brasileiras e testaram o potencial de remoção de hidrocarbonetos derivados do petróleo (tolueno, gasolina, diesel e querosene). Os autores obtiveram argilas organofílicas com boas propriedades de sorção e com maior capacidade para remoção do tolueno seguido da

gasolina, diesel e querosene. Resultados similares para outro grupo de esmectitas brasileiras foram obtidos por Pereira (2008).

Vianna (2005) estudou o desenvolvimento de novas bentonitas organofílicas e a capacidade de sorção dos componentes da gasolina: tolueno, etilbenzeno e xilenos separadamente, dissolvidos em água, confirmando com isotermas o potencial das argilas produzidas para remediação de águas contaminadas.

2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Muitos dos fenômenos atualmente associados à adsorção eram conhecidos desde a antiguidade, sendo as propriedades adsorventes de materiais como argila, sílica e carvão utilizadas por egípcios, gregos e romanos (ROBENS et al., 1994). Estas aplicações incluíam a purificação de água para consumo, clarificação de gorduras e óleos e o tratamento de enfermidades.

O termo adsorção surgiu somente em 1881 com Kayser e posteriormente, os termos isoterma e curva isotérmica foram aplicados aos resultados de adsorções medidas a temperatura constante. Seguiram-se então diversos estudos e descobertas em relação ao assunto, como por exemplo, o desenvolvimento de relações matemáticas para isotermas como as de Freundlich, um dos pioneiros por volta de 1907, e as de Langmuir (1918) e a distinção entre a adsorção física e química no início dos anos 30 (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, L.; SING, 1999).

Adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Alguns dos principais termos e propriedades relacionados à adsorção estão definidos na Tabela 2.5.

Em alguns sistemas o processo de adsorção pode ser acompanhado da absorção (ex.: algum metal exposto a hidrogênio, oxigênio ou água), ocorrendo a penetração do fluido na fase sólida, sendo mais apropriado o uso do termo sorção que abrange os dois processos (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, L.; SING, 1999).

Tabela 2.5 - Definições sobre adsorção.

Termo	Definição
Adsorção	Processo de enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial.
Adsorbato	Substância em estado adsorvido.
Adsorativo	Nome dado ao adsorbato quando na fase fluida.
Adsorvente	Material sólido no qual a adsorção ocorre.
Quimissorção	Adsorção envolvendo ligação química.
Fisissorção	Adsorção sem ligação química, resultante de forças de Van der Walls.

Fonte: adaptado de Rouquerol et al. (1999).

A adsorção é um fenômeno de superfície, só os sólidos que contenham grandes porções de superfície interna são os que têm probabilidades de serem úteis como adsorventes. Nos adsorventes comerciais mesmo quando um sólido está finamente dividido a sua superfície externa é pequena comparada com as áreas totais destes adsorventes. A adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em sítios específicos dentro da partícula. Devido ao pequeno tamanho, normalmente a área superficial interna é muito maior que a área externa, chegando a 2000 m²/g. A separação de um determinado adsorativo de uma mistura fluida ocorre, pois diferenças na massa molecular, na forma ou na polaridade fazem com que algumas moléculas se prendam mais fortemente na superfície do adsorvente do que outras, ou ainda, devido ao tamanho dos poros ser muito pequeno para admitir moléculas maiores (RUTHVEN, 1984).

Em geral, a adsorção em fase líquida é utilizada para remoção de componentes orgânicos de resíduos aquosos, descolorante de óleos vegetais ou soluções de açúcar, água de líquidos orgânicos e ainda recuperação de produtos de reação que não são facilmente separados por cristalização ou destilação, como metais pesados. Já a adsorção de gases inclui a recuperação de solventes orgânicos usados em pintura,

remoção de poluentes ou odores do ar em sistemas de ventilação e ainda para desumidificação do ar (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

2.3.1 Tipos de adsorção

No estudo dos fundamentos da adsorção é importante a distinção entre adsorção física, que envolve forças intermoleculares fracas, e a quimissorção, onde é formada uma ligação química entre a molécula adsorvida e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). Alguns fatores de diferenciação entre os tipos de adsorção são listados a seguir:

- Fisissorção geralmente apresenta baixo grau de especificidade, enquanto a quimissorção depende da reatividade do adsorvente e adsorvido;
- Moléculas quimissorvidas estão ligadas por partes reativas à superfície do adsorvente sendo limitadas somente a monocamadas. A fisissorção geralmente ocorre em multicamadas em pressões relativamente altas;
- Com a ocorrência da fisissorção as moléculas adsorvidas são idênticas, retornando a forma original quando dessorvidas, ao contrário das quimissorvidas, que perdem sua identidade não podendo retornar a forma original por dessorção quando sofrem reação ou dissociação;
- A energia da quimissorção é da ordem de magnitude de uma reação química (>2 a 3 vezes o calor latente de evaporação). Fisissorção é sempre exotérmica, mas a energia envolvida é muito menor (<2 a 3 vezes o calor latente de evaporação);
- A quimissorção deve ser ativada, pois a energia de ativação e a baixa temperatura do sistema não fornecem a energia térmica necessária para atingir o equilíbrio termodinâmico, por outro lado a fisissorção geralmente atinge o equilíbrio mais rapidamente.

No processo de adsorção quando uma molécula se aproxima de uma superfície sólida, um balanço é estabelecido entre as forças intermoleculares atrativas e repulsivas. Se existirem outras moléculas adsorvidas as interações entre adsorbatos devem ser consideradas. A adsorção física envolve as forças de Van der Waals

(dispersão e repulsão) e interações eletrostáticas as quais compreendem polarização, interações dipolo e quadrupolo. As interações eletrostáticas são importantes para adsorventes como zeólitas, que tem estrutura iônica (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, L.; SING, 1999).

2.3.2 Isoterma de adsorção

Uma isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a pressão (gases) ou a concentração (líquidos) na fase fluida a temperatura constante (DABROWSKI, 2001).

Alguns tipos de isotermas de adsorção comumente encontrados são apresentados na Figura 2.5. De acordo com o tipo de adsorção, das forças predominantes, das características físico-químicas do adsorbato e das propriedades do sistema, a isoterma pode assumir uma forma ou outra (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

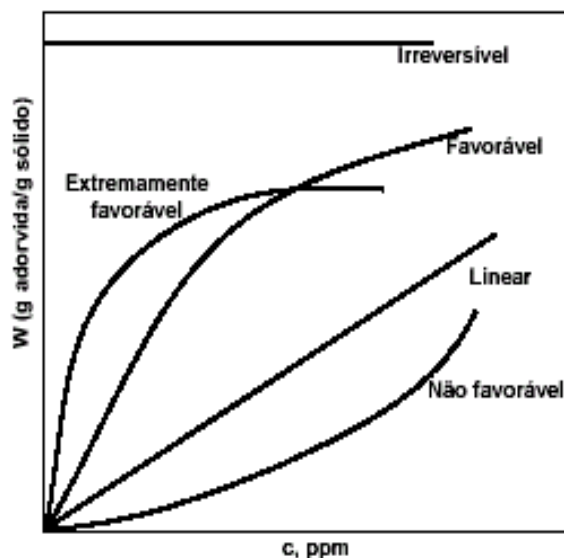


Figura 2.5 - Isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de McCabe et al. (1993).

A curva com aspecto linear corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes

graus de solubilidade para o soluto favorecem esse tipo de curva. A forma côncava em relação à abscissa é chamada favorável, apresentando capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Um caso especial da isoterma favorável é a fortemente favorável, observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. O caso extremo é a isoterma irreversível, onde o conteúdo adsorvido é independente do crescimento da concentração. Todos os sistemas apresentam um decréscimo no conteúdo adsorvido com o aumento da temperatura, podendo ser removido o adsorbato com este aumento, até mesmo para o tipo irreversível. Entretanto, o processo de dessorção requer temperaturas muito mais altas para adsorção fortemente favorável e irreversível do que quando as isotermas são lineares. Outra forma de isoterma é convexa em relação à abscissa, chamada desfavorável, ou seja, a capacidade de remoção é relativamente baixa.

Modelos de isotermas resultantes de adsorção física de sistemas gás-sólido foram agrupadas em seis classes segundo classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Os primeiros cinco tipos apresentados na Figura 2.6 foram originalmente propostos por S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming e E. Teller (classificação BDDT, 1938). A pressão relativa p/p^0 corresponde à relação entre a pressão de equilíbrio do gás e a pressão inicial.

TIPO 1 - forma muito característica, típica de adsorventes com poros extremamente pequenos. O conteúdo adsorvido por unidade de massa de sólido se aproxima de um valor limitante como $p/p^0 \rightarrow 1$;

TIPO 2 - é côncava em relação ao eixo p/p^0 , torna-se mais linear e finalmente convexa em relação ao eixo p/p^0 . Este comportamento indica a formação de uma camada adsorvida cuja espessura aumenta progressivamente com o aumento da pressão relativa até $p/p^0 \rightarrow 1$. O ponto de inflexão B ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido fica coberto de diversas camadas até que na saturação seu número é infinito. Este ponto é uma

estimativa do conteúdo de adsorbato requerido para cobrir a superfície do sólido com uma camada monomolecular de adsorvente. Tipo de isoterma obtido com sólidos não porosos ou macroporos;

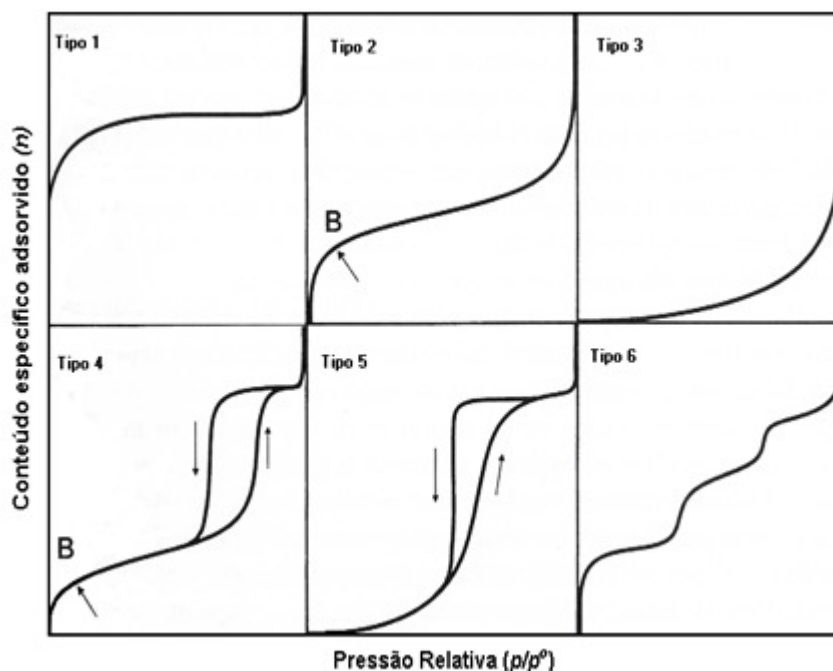


Figura 2.6 - Seis tipos de isoterma de fisissorção de gases de acordo com a classificação da IUPAC. Fonte: adaptado de Rouquerol et al. (1999).

TIPO 3 - isoterma convexa para toda faixa de p/p^0 não existindo o ponto B. Este tipo indica fracas interações entre adsorbato-adsorvente, o que facilita a adsorção adicional, pois a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.

TIPO 4 - inicialmente pode ser descrita pelo tipo 2 com uma mudança de nível a pressões relativamente altas. Exibe um *loop* de histerese, geralmente associado ao preenchimento e esvaziamento de mesoporos por condensação capilar aparecendo em multicamadas da adsorção física, a dessorção ocorre por um caminho diferente daquele de adsorção. O tipo 4 de isoterma é comum, porém a forma do *loop* de histerese varia de um sistema para outro.

TIPO 5 - tipo relativamente raro, assim como o tipo 3 indica fracas interações entre adsorbato-adsorvente. Exibe um *loop* de histerese associado a mecanismos de preenchimento e esvaziamento do poro.

TIPO 6 - também é um tipo relativamente raro de isoterma, associada com a adsorção camada por camada em uma superfície altamente uniforme. Os passos que compõem a isoterma são dependentes do sistema e temperatura.

As isotermas de adsorção química geralmente exibem certa concavidade a baixas pressões, ocorrendo uma adsorção limitada ao preenchimento da monocamada quimicamente ligada. Em alguns sistemas e abaixo de certas condições, a lenta razão de quimissorção torna difícil a obtenção de dados de equilíbrio deste tipo de adsorção. Além disso, a reação de quimissorção pode não ser detectada a baixa temperatura ou pressão tornando-se significativa somente com a mudança das condições experimentais.

Na adsorção de soluções a aparente adsorção é medida pelo decréscimo da concentração quando em contato com o adsorvente. A isoterma de adsorção é descrita como a adsorção aparente do soluto em relação à concentração de equilíbrio. Giles et al. (1974) listaram dois tipos de isotermas para a adsorção a baixas concentrações, condição em que ocorrem a maioria das aplicações práticas. O tipo L é análogo ao tipo 1 da classificação IUPAC, geralmente associado com a adsorção em monocamada e com mínima interação do solvente. Por outro lado, o tipo S, análogo as isotermas 3 ou 5, é caracterizado por um balanço entre interações adsorbato-adsorvente e adsorvente-adsorvente.

2.3.3 Interação das argilas com compostos orgânicos

Vários mecanismos ou combinações de mecanismos são responsáveis pela adsorção de compostos orgânicos em argilas. Estes incluem a adsorção física, a adsorção química, a formação de pontes de hidrogênio, entre outros mecanismos complexos. Na prática nem todos os mecanismos ocorrem simultaneamente, entretanto, dois ou mais dos mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo,

dependendo da natureza do grupo funcional orgânico e da acidez do sistema (MORTLAND, 1970).

As interações da argila, segundo Kowalska et al. (1994), envolvem as camadas de silicato, os cátions inorgânicos e as moléculas orgânicas, onde a ligação entre os íons orgânicos e a superfície carregada de silicato é fundamentalmente eletrostática, física, contribuindo para a adsorção. A afinidade entre o composto orgânico e o sólido depende da estrutura (massa molecular, comprimento da cadeia, grupo funcional, etc.) da molécula orgânica. Em soluções aquosas a adsorção de compostos orgânicos por argilas modificadas é afetada por processos de partição, onde o soluto distribui-se entre duas fases nas quais é solúvel.

Jaynes e Vance (1996) observaram detalhes importantes sobre a capacidade de adsorção de compostos BTEX por argilas organofílicas modificadas com sais quaternários de diferentes comprimentos de cadeia orgânica, como as listadas a seguir:

- A área superficial não está relacionada à capacidade de adsorção, devido efeitos de partição;
- Diferenças na adsorção são devido à espessura interlamelar, onde independentemente do sal quaternário utilizado no preparo das argilas, espaçamentos similares promoveram adsorções similares.
- Grupos alquil lineares (incorporados na argila) adsorveram cinco vezes mais compostos BTEX que grupos cíclicos equivalentes. Os grupos cíclicos são mais compactos e não podem reagir prontamente com os compostos orgânicos como as cadeias lineares. Os estudos não indicam claramente os mecanismos das interações entre compostos orgânicos e argila, mas apontam as afinidades e preferências.

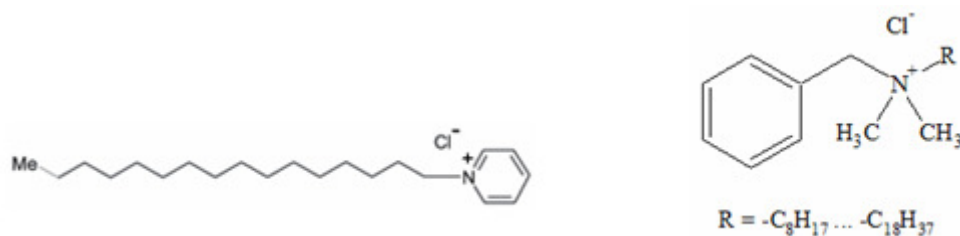
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo refere-se ao desenvolvimento da parte experimental da dissertação. Estão descritas a metodologia empregada no preparo das argilas organofílicas, a sua caracterização e os métodos utilizados para avaliar seu potencial na remoção de compostos orgânicos.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Material

- Argila bentonita do tipo Verde-Lodo e do tipo Bofe provenientes do município de Boa Vista - PB, fornecidas pela Dolomil Ltda, Brasil;
- Argila organofílica comercial Spectrogel, fornecida pela Spectrochem, Brasil;
- Sódio carbonato anidro P.A. - A.C.S (Na_2CO_3), Ecibra, Brasil;
- Acetato de amônio P.A. - A.C.S. ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$), Labsynth, Brasil;
- Sais quaternários de amônio: cloreto de cetil piridínio, Labsynth, Brasil e cloreto de benzalcônio (cloreto de alquil dimetil benzil amônio) 50%, Chemco, Brasil. Fórmulas moleculares desses sais estão apresentadas na Figura 3.1 (a) e (b).



(a) Predominância de C17

(b) Predominância de C18

Figura 3.1 - Fórmulas moleculares dos sais (a) cloreto de cetil piridínio e (b) cloreto de benzalcônio.

- Gasolina comercial não aditivada (23% etanol);

- Diesel comercial não aditivado;
- Querosene comercial;
- Óleo lubrificante;
- Água destilada e deionizada.

3.1.2 Equipamentos

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer, modelo Analyst 100;
- Difratorômetro Shimadzu, modelo XDR 7000;
- Microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo LEO 440i;
- Sistema de EDX Oxford, modelo 7060;
- Shimadzu TGA-50 e DSC-50, Micromeritics;
- Spectrum One - FT - IR Spectrometer, Perkin Elmer;
- BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser, Micromeritics;
- Banho com agitação Orbit;
- Cestas metálicas com tela de 400 mesh;
- Cromatógrafo a gás Shimadzu modelo 2010 com detector GCMS-QP 2010 plus, auto-injetor AOC -5000 - HEAD SPACE e coluna Rtx-1MS com 25 m x 24 mm e 0,25 μ m.

3.2 ATIVIDADE EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparo das Argilas Organofílicas

As argilas Verde-Lodo e Bofe “*in natura*” foram preparadas na forma de argilas organofílicas no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP com base no método proposto por Pereira (2008). Inicialmente as duas argilas naturais policatiônicas foram submetidas a tratamento sódico para facilitar a troca de íons durante a organofilização. Em seguida foi efetuada a

modificação de cada argila com sais quaternários de amônio com o seguinte procedimento: uma dispersão 4% em massa de argila seca foi preparada e colocada em agitação por 20 minutos. Após esta etapa foram adicionadas 100 meq/100 g de argila seca de carbonato de sódio, a mistura foi então aquecida até a ebulição, sendo mantida a agitação; após, a dispersão foi agitada por mais 20 minutos para resfriamento e posterior adição dos sais quaternários de amônio, no caso, o cloreto de cetil piridínio ou cloreto de benzalcônio. Sal na quantidade definida com base na proporção 1:1 da capacidade de troca catiônica da argila foi adicionado e a dispersão agitada por 2 horas a 10 rpm, filtrada a vácuo, passando por várias lavagens com água deionizada para retirada do sal que eventualmente não tenha reagido. Os aglomerados foram secos em estufa a 60 ± 5 °C por 48 horas e triturados em almofariz. A Figura 3.2 apresenta de forma resumida os passos realizados no tratamento da argila natural.

Além desse procedimento, a argila Verde-Lodo foi organofilizada com sal cloreto de benzalcônio, porém sem aquecimento durante o tratamento sódico, visando avaliar o efeito desta condição. A escolha dos sais quaternários tiveram como base os trabalhos de Fu e Qutubuddin (2005), Pereira (2008) e Menezes et al. (2008). As argilas obtidas foram denominadas VL-Piridínio (argila Verde-Lodo com uso do sal cloreto de cetil piridínio), VL-Benzal (argila Verde-Lodo com sal cloreto de benzalcônio sem aquecimento), VL-ABenzal (argila Verde-Lodo com sal cloreto de benzalcônio) e BOFE-ABenzal (argila Bofe com sal cloreto de benzalcônio). A amostra comercial é uma esmectita brasileira indicada e fornecida pela Spectrochem devido às propriedades que apresenta para remoção de compostos orgânicos, porém não foram informadas a origem e tratamento realizado para organofilização da argila.

3.2.2 Caracterização das Argilas

A determinação da capacidade de troca catiônica e a avaliação do processo de organofilização da argila Verde-Lodo e Bofe envolvem métodos e técnicas de caracterização combinadas. Como descritas a seguir.

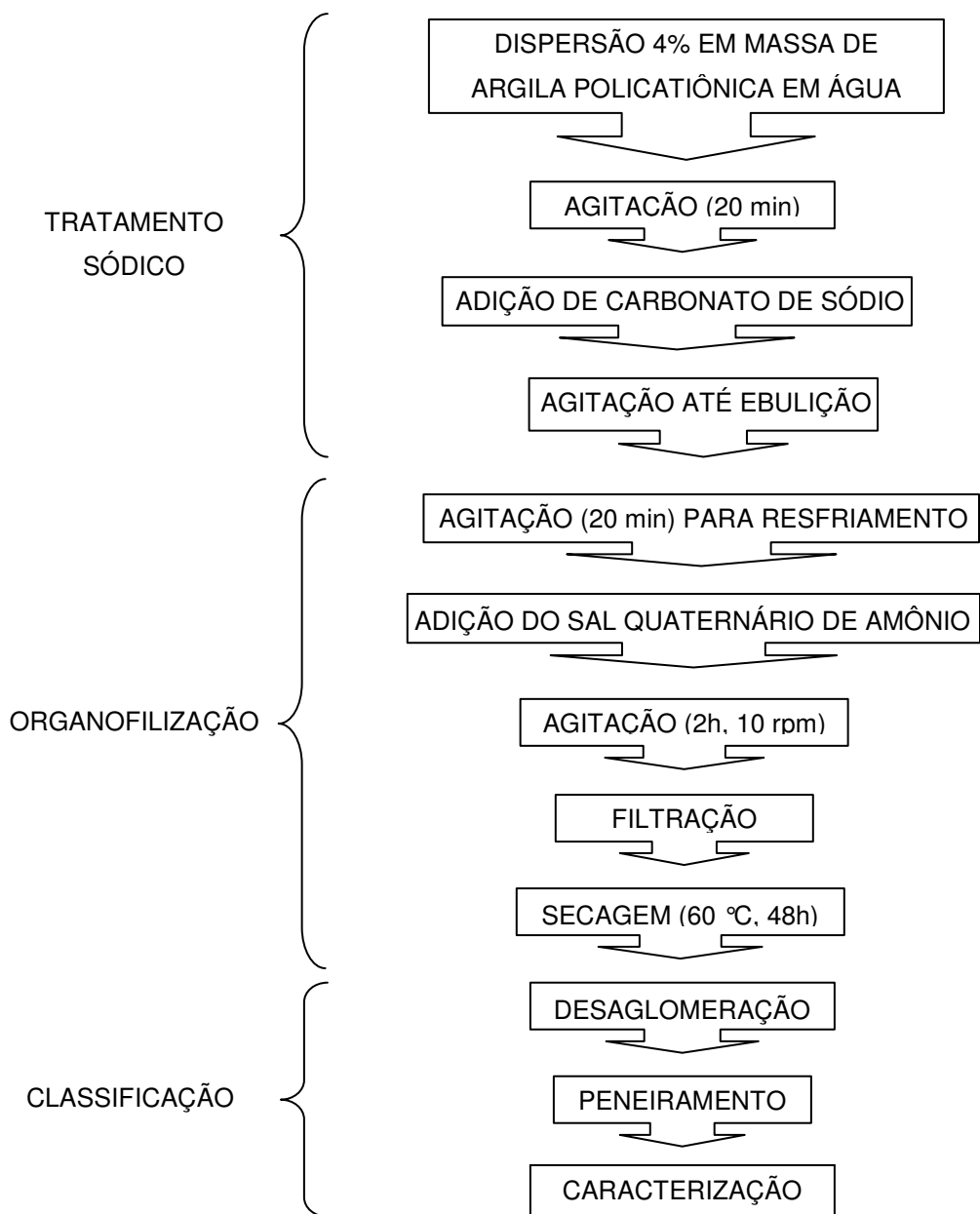


Figura 3.2 - Etapas do preparo de argilas organofílicas.

3.2.2.1 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica

Amostras de argila Verde-Lodo e Bofe naturais foram inicialmente saturadas com cátion Na^+ de uma solução de carbonato de sódio, filtradas e secas em estufa a 60 ± 5 °C por 24 horas. Posteriormente os íons Na^+ da argila sódica foram trocados por NH_4^+ de uma solução de acetato de amônio 3 M e submetida à agitação por 12 horas, a dispersão foi centrifugada, a concentração de sódio no sobrenadante foi medida sendo

então determinada a capacidade de troca catiônica, cujo procedimento de cálculo encontra-se no Apêndice I. A determinação da concentração dos cátions trocados foi realizada através de análise, em triplicata, em espectrofotômetro de absorção atômica, marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 100.

3.2.2.2 Medida do espaçamento basal por difração de raios-X

A verificação de que cada plano de um cristal pode se comportar como uma superfície refletora para raios-X possibilita a avaliação e medida dos espaçamentos basais provenientes do argilomineral que constitui a bentonita. Dependendo do tipo, concentração e orientação do radical orgânico proveniente do sal quaternário de amônio intercalado na estrutura da argila, o valor do espaçamento basal varia, sendo esta técnica uma forma de analisar a argila quimicamente modificada.

Para construção dos difratogramas foi utilizado o equipamento marca Shimadzu, modelo XDR 7000 com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), monitorando os ângulos de difração 2θ , tamanho do passo $0,02$ graus de $1,5$ a 30° , tempo de acumulação do sinal de 1 segundo, voltagem 40 kV e corrente de 30 mA sobre uma amostra na forma de pó. As análises foram realizadas na Central Analítica do IQ/UNICAMP. O espaçamento basal foi obtido em função de mudanças da intensidade em relação ao ângulo 2θ (2Θ), sendo a distância (d) determinada no primeiro pico, com intensidade menor que 10° , para as argilas estudadas. As distâncias basais foram calculadas pela Equação 3.1 referente a lei de Bragg:

$$d = n\lambda/2\sin \Theta \quad (3.1)$$

onde:

n = número inteiro positivo (geralmente igual a 1);

λ = comprimento de onda do raio-X;

d = distância entre as camadas ou planos de átomos;

Θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos (ângulo de difração).

3.2.2.3 Morfologia e composição química qualitativa

A microscopia eletrônica de varredura permitiu obter imagens de alta ampliação e resolução, possibilitando avaliar a morfologia das partículas de argila por meio da interação entre um feixe incidente de elétrons que varre a superfície de uma amostra. As amostras receberam recobrimento em ouro e as micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo LEO 440i, com aumento de 100 e 500 X para cada amostra. Este equipamento contém um sistema de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) da marca Oxford, modelo 7060 que permite a avaliação qualitativa da composição química. As micrografias e a análise química qualitativa foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP.

3.2.2.4 Análises térmicas - TGA e DSC

As análises térmicas permitem estabelecer a função entre propriedades físicas e químicas de uma substância ou mistura em relação à temperatura ou tempo, quando submetida a temperaturas controladas.

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) avalia a massa de uma amostra em atmosfera controlada como função da temperatura ou tempo. Permite determinar a pureza e quantidade de água, fornecendo ainda informações sobre a estabilidade térmica, velocidades de reação e composição da amostra.

O equipamento Shimadzu TGA-50 do Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos (LCP) do DTF/FEQ/UNICAMP, com uso de vazão de 50 mL/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio, foi empregado neste trabalho, sendo constituído por uma balança analítica sensível acoplada a um forno e um sistema de controle, de forma que a amostra era pesada continuamente enquanto a temperatura era modificada.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite acompanhar as transformações que as argilas sofrem durante o aquecimento. Para estas medidas foi

utilizado um detector Shimadzu DSC-50 com vazão de 50 mL/min, desde a temperatura ambiente até 500 °C e razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

3.2.2.5 Investigação dos compostos presentes e intercalados

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) forneceu informações sobre a estrutura interlamelar e dos cátions alquilamônio entre as camadas da argila, identificando variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares dos grupos CH₂ dos sais orgânicos intercalados após o processo de organofilização como função da densidade de empacotamento e comprimento da cadeia. Os espectros foram obtidos em equipamento Spectrum One - FT - IR Spectrometer, marca Perkin Elmer, da Central Analítica do IQ/UNICAMP na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com as amostras prensadas na forma de pastilhas de KBr.

3.2.2.6 Determinação da área superficial e características dos poros

A técnica de adsorção de gás define a área superficial, tamanho e distribuição dos poros de materiais sólidos. A quantidade de moléculas adsorvida fisicamente é diretamente proporcional à pressão e inversamente proporcional à temperatura. A quantidade de gás necessária para formar uma monocamada sobre a superfície do sólido pode ser determinada a partir da medida do volume de gás adsorvido quando a pressão é aumentada de pequenos incrementos à temperatura constante. Estas análises foram realizadas em um equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser, Micromeritics. Adotou-se taxa de evacuação de 150,0 mmHg/min e tempo de equilíbrio de 30 segundos. Para as argilas organofílicas que apresentaram áreas superficiais menores que 1 m², foi necessário utilizar o tubo de amostra com bulbo.

3.2.3 Ensaios de remoção de compostos orgânicos pelas argilas organofílicas

Inicialmente foram utilizados os derivados do petróleo: óleo diesel, gasolina, querosene e óleo lubrificante para definir a condição e materiais de melhor afinidade (argila/derivado do petróleo).

3.2.3.1 Capacidade de hidratação e de expansão em meio orgânico

Amostras de 0,5 g das argilas natural e modificadas foram colocadas em provetas de 10 mL e tiveram seu conteúdo completado com água deionizada. Cada amostra foi agitada e deixada em repouso por alguns minutos a fim de verificar seu comportamento em presença de água.

O procedimento para determinação da expansão das argilas organofílicas com as moléculas orgânicas provenientes dos derivados do petróleo consistiu na adição de 1 g de argila em 50 mL do derivado do petróleo em uma proveta graduada, deixada em repouso por 24 h e em seguida foi medido o volume expandido. Posteriormente, o conteúdo da proveta foi agitado por cinco minutos, mantida em repouso por mais 24 h, sendo novamente determinado o volume. Este teste foi realizado segundo Foster (1953), com adaptações propostas por Díaz (1994), para gasolina, óleo diesel, óleo lubrificante e querosene, sendo feito, ainda, com amostras de argila natural para fins de comparação.

3.2.3.2 Sorção e cinética de remoção do derivado

Nos ensaios de sorção 1,0 g da amostra de argila foi colocada em uma pequena cesta metálica de massa conhecida e, posteriormente, em contato com o derivado do petróleo por 15 minutos, suspensa por 15 segundos para retirar excesso do derivado e pesada novamente, com isso foi obtida a diferença entre a massa inicial (amostra e cesta) e final (amostra, cesta e material sorvido). Conforme sugerem as normas ASTM 716-82 e ASTM F726-99, os testes foram realizados em triplicata com os resultados decorrentes da média das medidas realizadas.

A obtenção da cinética de remoção foi realizada para a condição e materiais (argila/derivado do petróleo) com melhor afinidade avaliada nos ensaios prévios de hidrofobia, expansão e sorção. Foram pré-estabelecidos os tempos de sorção de 1, 5, 15, 40, 1440 e 2880 minutos com base no trabalho de Tanobe et al. (2005). Após cada um dos tempos as amostras foram retiradas do derivado e medida a massa sorvida para construção da cinética de remoção do derivado.

3.2.3.3 Ensaios de adsorção dos compostos BTEX

A argila modificada e o derivado do petróleo que apresentaram melhores resultados nos ensaios de expansão e sorção e a amostra comercial foram submetidos a testes em banho finito para obtenção da capacidade de remoção das argilas organofílicas variando a concentração dos compostos orgânicos. Foram definidos os compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) devido a sua maior toxicidade e a possibilidade de medida por cromatografia quando constituintes da gasolina e em solução aquosa, simulando a contaminação de recursos hídricos.

Soluções aquosas de 100 mL com diferentes concentrações do derivado do petróleo, conseqüentemente, diferentes concentrações de BTEX, foram preparadas e alíquotas retiradas para avaliação das concentrações iniciais. As concentrações foram definidas com base em ensaios preliminares de contato, considerando a expansão das argilas em presença dos compostos orgânicos, determinando-se porcentagens de 1, 5, 15 e 25 % em volume de gasolina em água, considerando ainda a presença de 23 % de etanol na gasolina utilizada, conforme definido pelo teste de teor de álcool presente na gasolina, disposto na Resolução da Agência Nacional do Petróleo - ANP nº 9, de 7 de março de 2007. Adicionou-se 1g de argila organofílica em cada erlenmeyer, mantendo-os sob agitação a 300 rpm por 30 h, tempo de equilíbrio superior ao adotado por Vianna (2005) em estudo dos compostos BTEX individualmente em solução aquosa. Após o equilíbrio foram coletadas alíquotas para obtenção das concentrações finais. A determinação da concentração de BTEX nas alíquotas foi realizada através de cromatógrafo a gás Shimadzu modelo 2010 com detector GCMS-QP 2010 plus, auto-injetor AOC -5000 - HEAD SPACE e coluna Rtx-1MS com 25 m x 24 mm e 0,25 μ m, no Laboratório de Química Ambiental (LQA) do IQSC/USP. A metodologia empregada pelo LQA seguiu os métodos 3810 (*Headspace*) e 8020A (*Aromatic Volatile Organics by Gas Chromatography*) da EPA.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas atividades experimentais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

4.1.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A partir da concentração de íons Na^+ trocados com íons NH_4^+ foi determinada a CTC das argilas naturais Verde-Lodo e Bofe, apresentadas na Tabela 4.1. Os dados experimentais encontram-se no Apêndice I.

Tabela 4.1 - Capacidade de troca catiônica das argilas naturais.

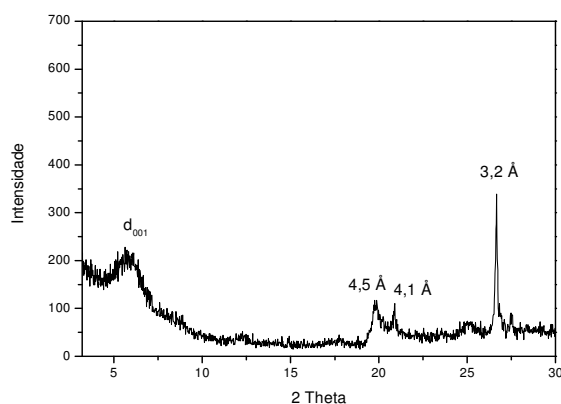
Amostra	CTC (meq/100 g de argila)
Verde-Lodo	$87,53 \pm 2,46$
Bofe	$93,33 \pm 5,74$

O valor da capacidade de troca catiônica das amostras Verde-Lodo e Bofe estão de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da Paraíba, de 50 a 90 meq/100 g de argila, conforme Grim (1968). Considerando os valores dos desvios das medidas, a CTC está de acordo com os valores retratados na literatura para argilas esmectíticas em geral, de 80 a 150 meq/100 g de argila (GOMES, 1988). Os valores de CTC comparados a outros argilominerais são baixos devido a presença de impurezas neste tipo de argila e elevado nível de substituições isomórficas (GRIM, 1968).

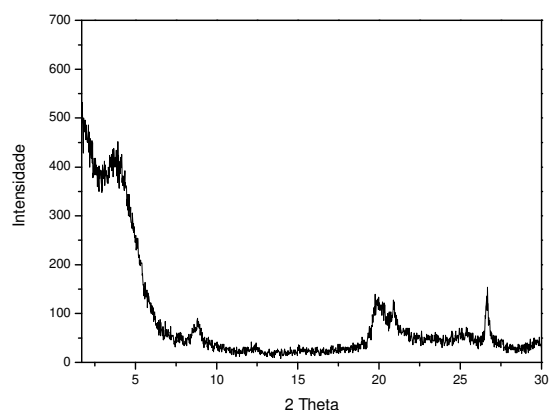
4.1.2 Avaliação do espaçamento basal por difração de raios-X

Os resultados obtidos por difração de raios-X para as argilas sem tratamento, modificadas quimicamente e comercial estão apresentados na Figura 4.1 e Tabela 4.2, cujos valores foram calculados pela Equação 3.1. Observa-se que as argilas analisadas não se caracterizam por uma estrutura altamente cristalina, uma vez que os picos

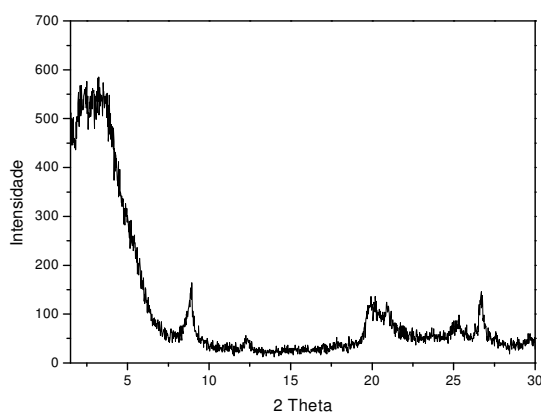
detectados pela difração não estão bem definidos e aquele referente ao plano (001) tem formato alargado, típico dos argilominerais. Os espaçamentos das argilas naturais do tipo Verde-Lodo e Bofe são semelhantes por serem do mesmo grupo e procedência. A ocorrência de um pico antes de $2\theta = 10^\circ$ é representativo da distância basal d_{001} nas argilas esmectitas sem tratamento, Figura 4.1 (a) e (e), este pico tende a ser intenso, o que permite sua detecção mesmo em pequenas quantidades de amostra (MOORE; REYNOLDS, 1997). O sal quaternário de amônio promove a modificação na estrutura da argila com a antecipação do ângulo 2θ e, conseqüentemente, aumento dessa distância após a organofilização, conforme Tabela 4.2.



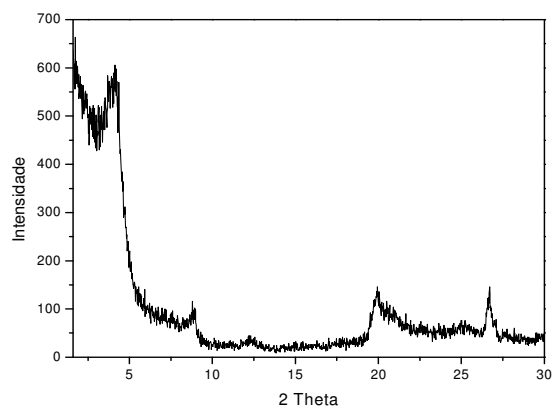
(a) VL-sem tratamento



(b) VL-ABenzal



(c) VL-Benzal



(d) VL-Piridínio

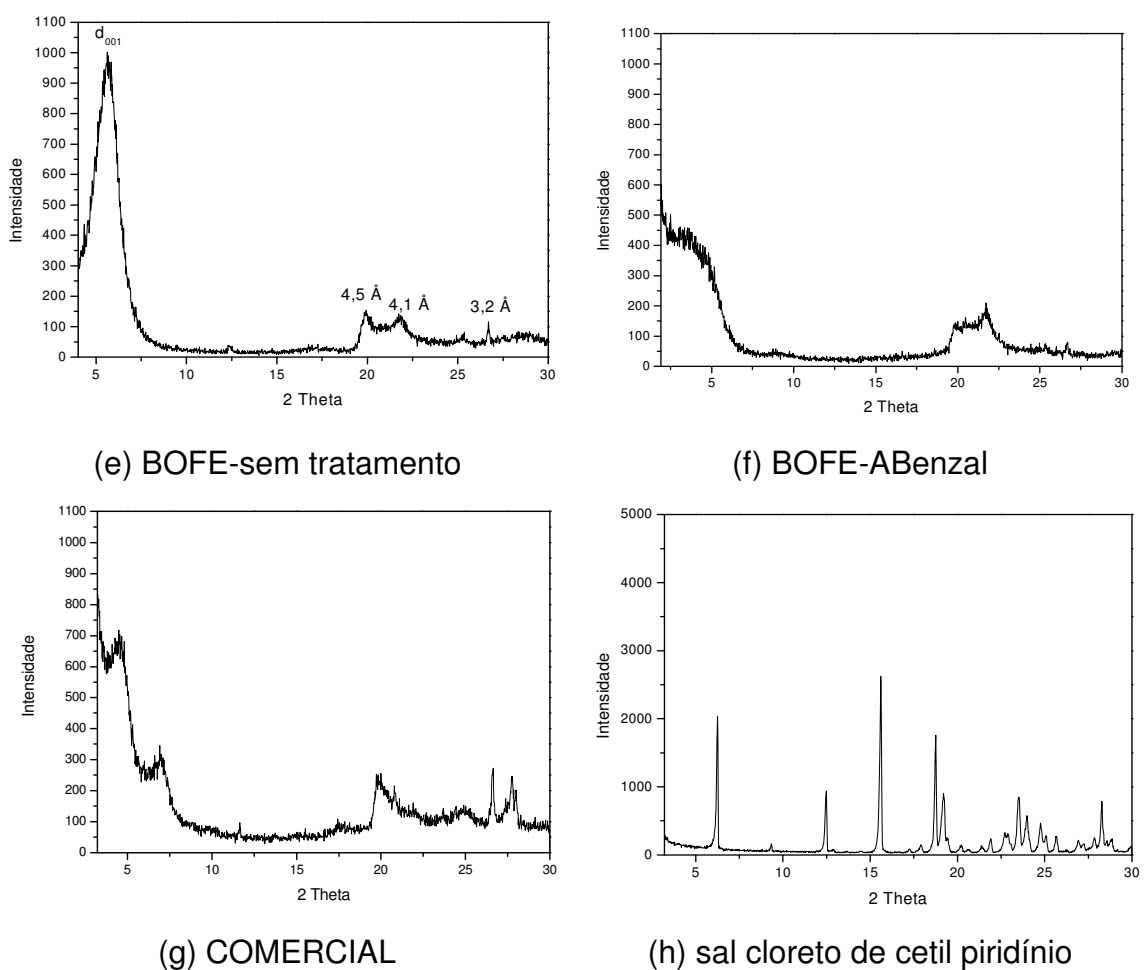


Figura 4.1 - Difrátogramas das argilas sem tratamento, modificada com os sais quaternários, comercial e do sal cloreto de cetil piridínio.

Tabela 4.2 - Distância interplanar basal das argilas calculada pela Lei de Bragg.

Amostra	Ângulo correspondente (2θ graus)	Distância interplanar basal ($\text{\AA}$)
VL-sem tratamento	5,8	15,2
VL-ABenzal	3,7	23,9
VL-Benzal	3,3	26,8
VL-Piridínio	4,1	21,6
BOFE-sem tratamento	5,7	15,5
BOFE-ABenzal	3,7	23,9
COMERCIAL	4,5	19,6

O aumento expressivo na d_{001} das argilas obtidas após tratamento com o sal quaternário de amônio, independente do sal utilizado (Figura 4.1 (b), (c), (d) e (f)), evidencia a intercalação efetiva dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares, ou seja, a troca ocorrida dos íons sódio pelo cátion proveniente do sal aumenta o espaçamento entre as camadas da argila. As diferenças nos valores da distância interplanar entre as amostras organofílicas estão relacionadas ao tipo de posicionamento e densidade do cátion quaternário de amônio intercalado.

Os dois tipos de argila quando tratadas com cloreto de benzalcônio, VL-ABenzal e BOFE-ABenzal (Figura 4.1 (b) e (f)), resultaram em um mesmo valor de espaçamento, enquanto a amostra VL-Benzal (Figura 4.1 (c)) que não sofreu aquecimento durante o tratamento sódico gerou outro tipo de intercalação do sal entre as camadas da argila. A amostra COMERCIAL (Figura 4.1 (g)) apresentou distância interplanar próxima as demais amostras organofílicas produzidas em laboratório, contudo não foi possível avaliar o aumento ocorrido em relação a argila natural utilizada pela empresa que produz a Spectrogel, mas seu valor excede o d_{001} de 14 Å característico do argilomineral montmorilonita na forma hidratada. Observam-se ainda picos com espaçamento de aproximadamente 4,5, 4,1 e 3,2 Å com características similares para todas as amostras. Estes picos estão destacados nas amostras naturais, Figura 4.1 (a) e (e), sendo característicos deste tipo de argila, os dois primeiros referentes à esmectita e o último ao quartzo (BRINDLEY; BROWN, 1980; SANTOS, 1992).

De acordo com os espaçamentos basais medidos, os cátions alquilamônio intercalados nas argilas VL-ABenzal, VL-Benzal e BOFE-ABenzal adquirem configuração do tipo complexo parafínico, enquanto a argila VL-Piridínio, pela definição (~21,7 Å), tem configuração pseudo-tricamada (LAGALY, 1982).

O difratograma do sal quaternário de amônio cloreto de cetil piridínio está apresentado na Figura 4.1 (h), observando-se picos bem definidos, em ângulos diferentes dos picos das argilas e com maior intensidade dada a sua alta cristalinidade, isso indica que os picos da argila modificada são característicos do aumento basal

devido à intercalação, também verificado por Paiva (2009). Esta constatação não pode ser feita para o sal cloreto de benzalcônio, por estar na forma líquida.

4.1.3 Morfologia e composição química qualitativa

Na Figura 4.2 são observadas as fotografias das argilas Verde-Lodo e Bofe natural e modificadas na granulometria 0,855 mm e da amostra comercial, sendo esta última fornecida em forma de pó e tendo passado totalmente na peneira da série Tyler de 325 mesh. Podem ser observadas variações na tonalidade das argilas modificadas em comparação com a natural, especialmente para a amostra Verde-Lodo quando tratada com cloreto de cetil piridínio.

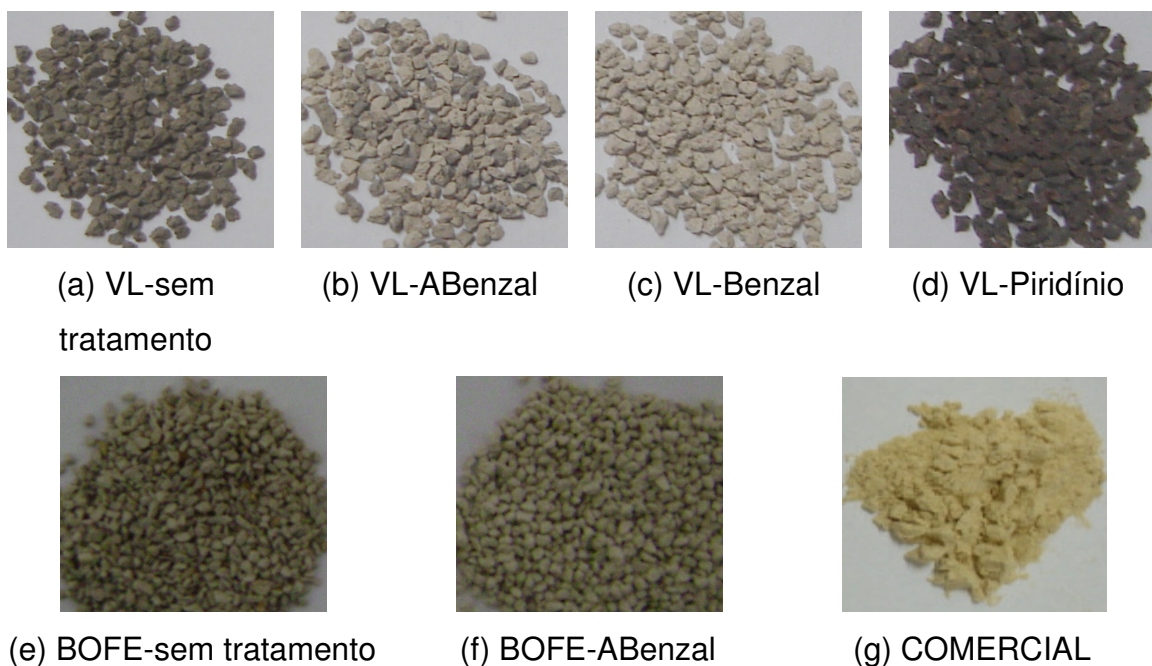
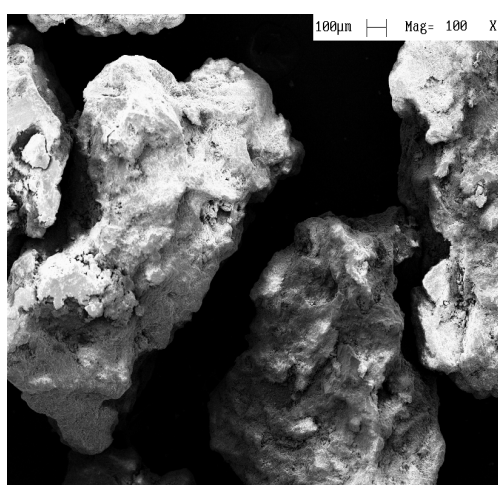


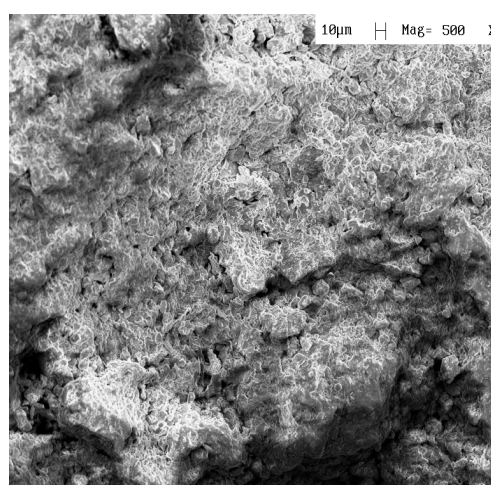
Figura 4.2 - Imagens das argilas natural e organofílicas.

A Figura 4.3 apresenta os resultados da microscopia eletrônica de varredura para as argilas Verde-Lodo e Bofe, na granulometria 0,855 mm, e da amostra comercial na forma de pó, sendo (a) relativa a aumentos de 100 X e (b) de 500 X. Pode-se observar que as partículas apresentam irregularidades com boa separação e sem formato definido, tendo apenas ondulações que indicam o empilhamento das camadas,

isso está de acordo com as informações de Santos (1975). A morfologia das amostras independente do sal utilizado é similar, apresentando-se com aspecto mais poroso, porém sem diferenças significativas após o tratamento com os sais quaternários de amônio (SILVA et al., 2007). As argilas organofilizadas têm aspecto ligeiramente mais expandido, indicando a delaminação das camadas de argilomineral devido à presença dos cátions do sal. A amostra comercial se constitui de partículas mais irregulares com grandes diferenças no tamanho dos grãos.

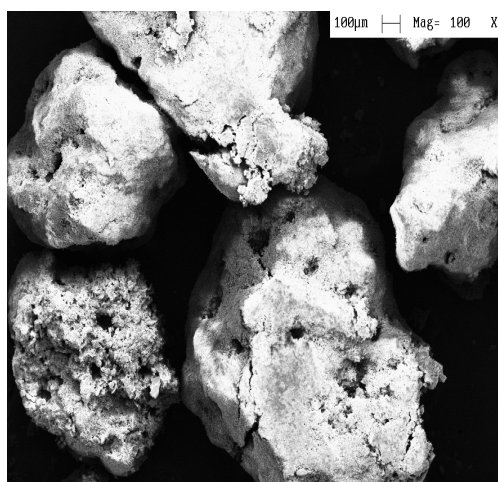


(a)

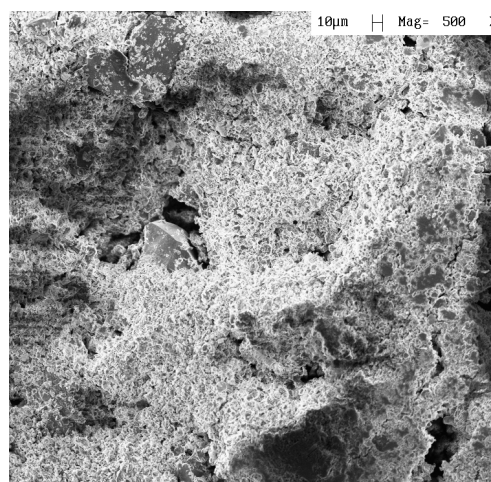


(b)

VL-sem tratamento

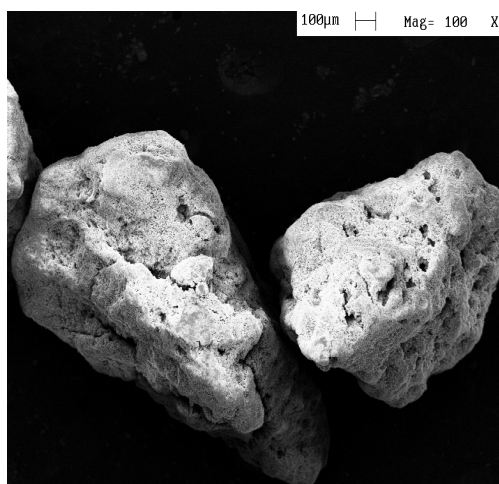


(a)

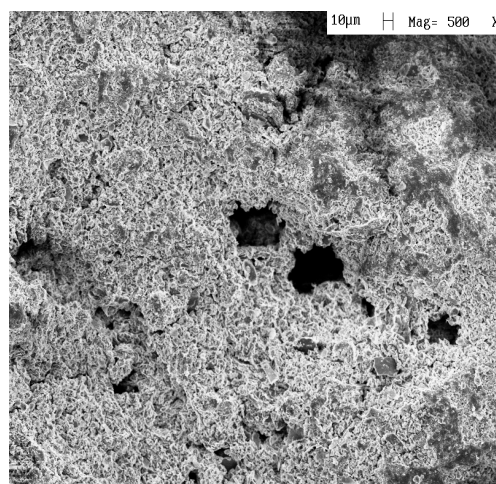


(b)

VL-ABenzal

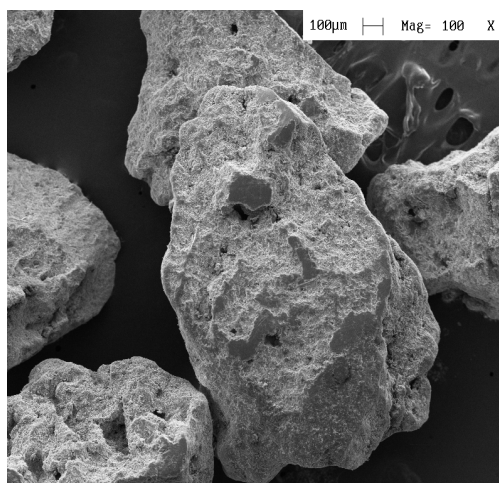


(a)

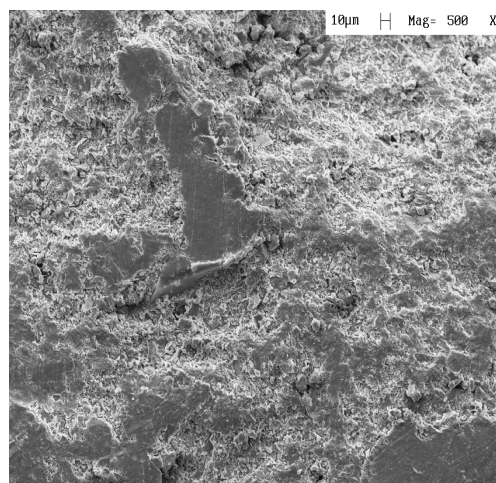


(b)

VL-Benzal

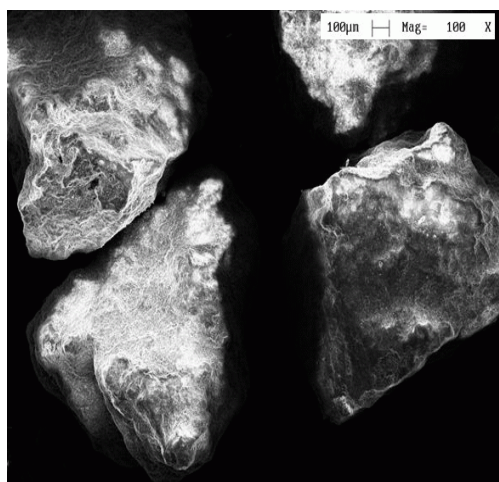


(a)

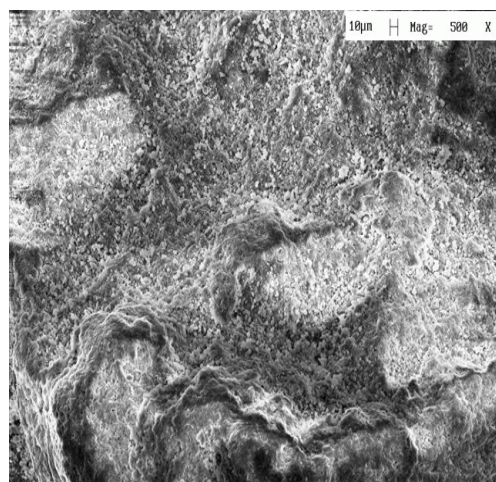


(b)

VL-Piridínio



(a)



(b)

BOFE-sem tratamento

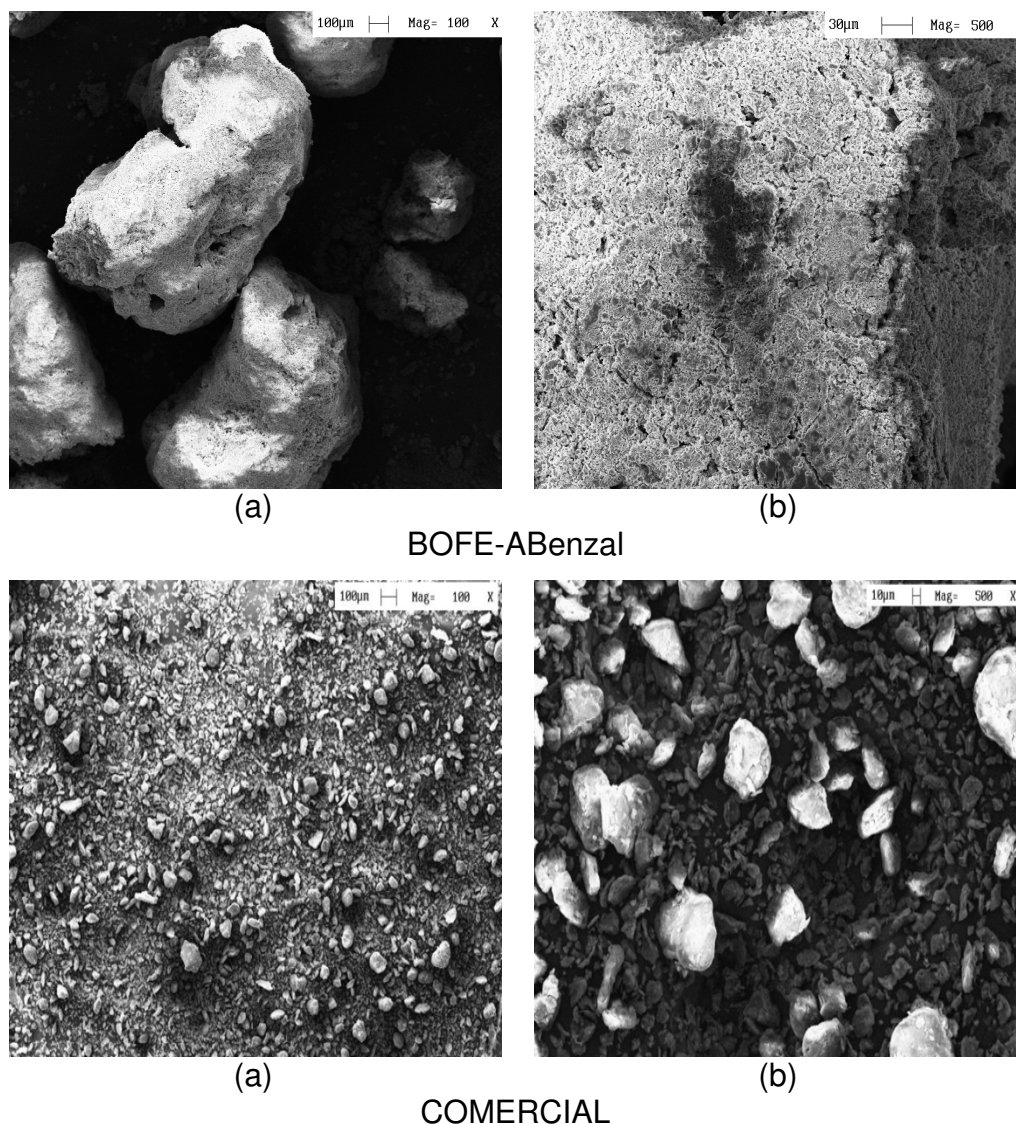
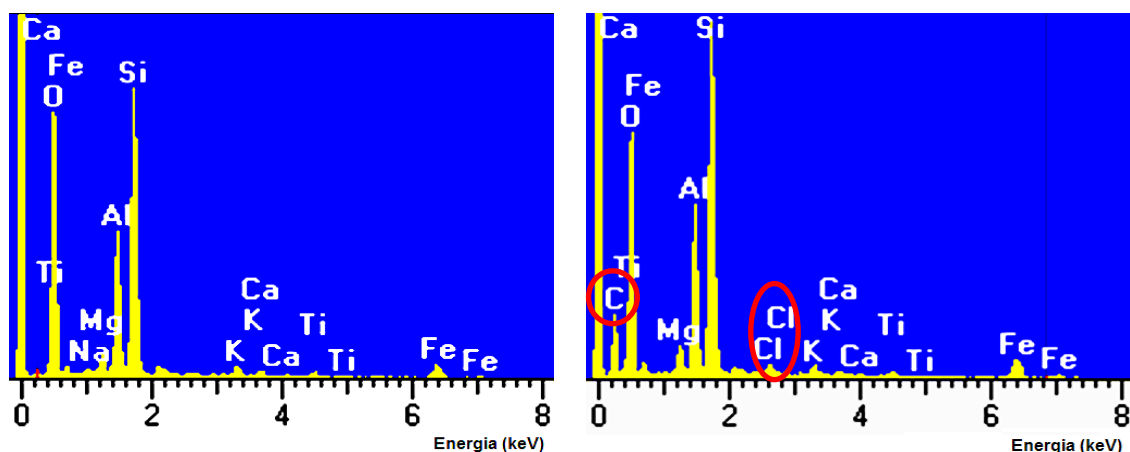


Figura 4.3 - Micrografias eletrônicas de varredura das argilas. Aumentos de (a) 100 X, (b) 500 X.

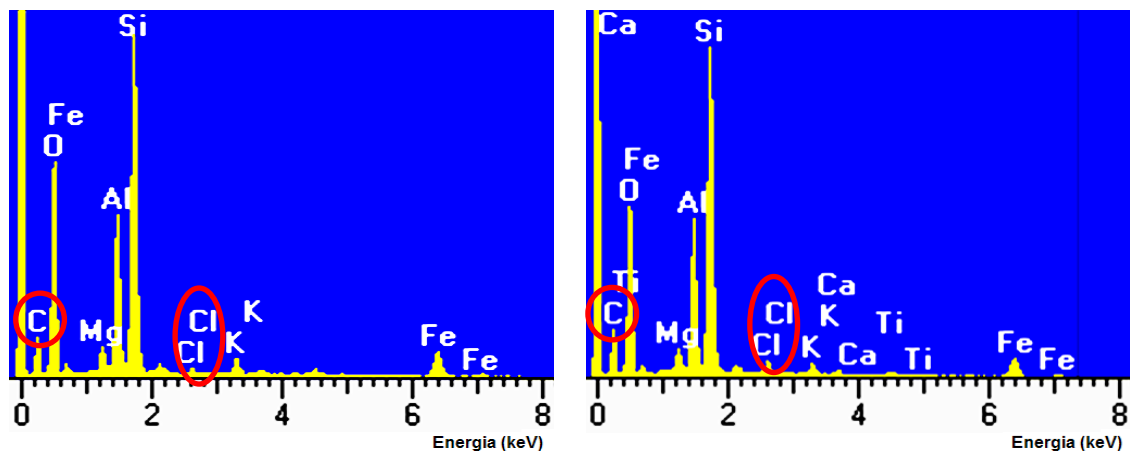
A análise química proveniente da espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, apresentada na Figura 4.4, permitiu avaliar qualitativamente os constituintes das argilas. Pode-se observar a presença significativa, em todas as argilas, de Si e Al que se constituem em elementos da base das argilas do grupo das esmectíticas, provenientes da estrutura do filossilicato. Além da presença de Mg e Fe possíveis elementos de substituição isomórfica e de Na, Ca, K e Ti, onde o Ti, proveniente do óxido de titânio, ocorre em pequenas quantidades sem modificar propriedades físicas,

químicas e de interação da argila, enquanto o Na foi o principal trocador catiônico das argilas tratadas. Para as argilas modificadas com os diferentes sais quaternários de amônio, Figura 4.4 (b), (c), (d), (f) e na amostra COMERCIAL, Figura 4.4 (g), surgem picos de C e Cl provenientes do sal quaternário. Além disso, as análises das argilas modificadas não mostraram picos referentes a presença de sódio, confirmando que a maioria dos cátions de sódio foram trocados pelos cátions alquilamônio, que foram eliminados durante a filtração e lavagem da argila. A amostra comercial apresenta traços de sódio, o que mostra que alguns cátions não foram trocados e/ou presença de impurezas não eliminadas com uma etapa de lavagem, possivelmente devido ao tratamento sofrido pela argila, do qual não se tem conhecimento.



(a) VL-sem tratamento

(b) VL-ABenzal



(c) VL-Benzal

(d) VL-Piridínio

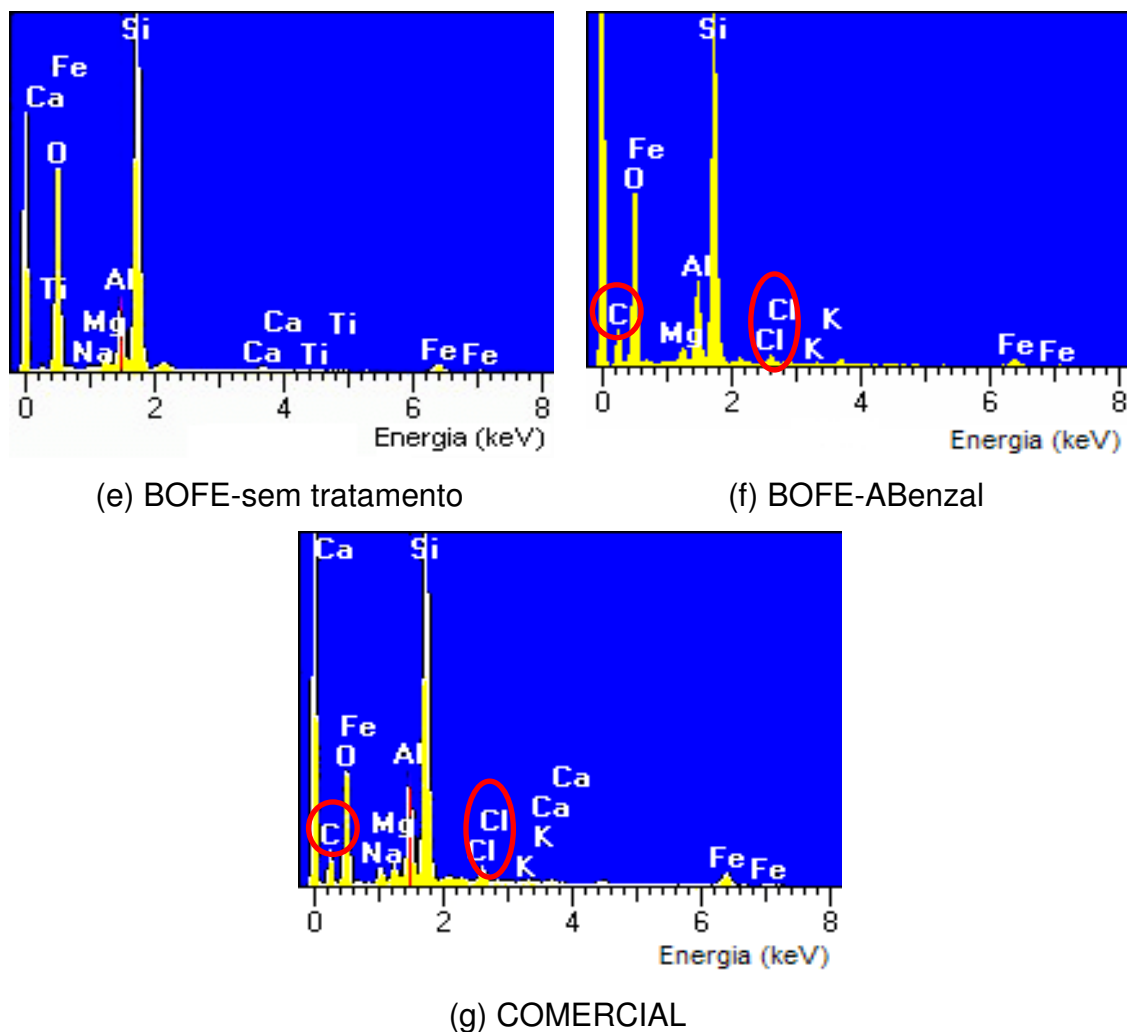
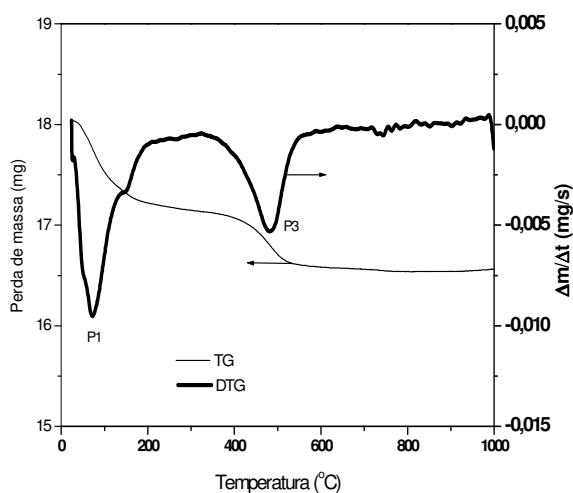


Figura 4.4 - Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva da argila sem tratamento, das argilas modificadas com os diferentes sais e de argila comercial.

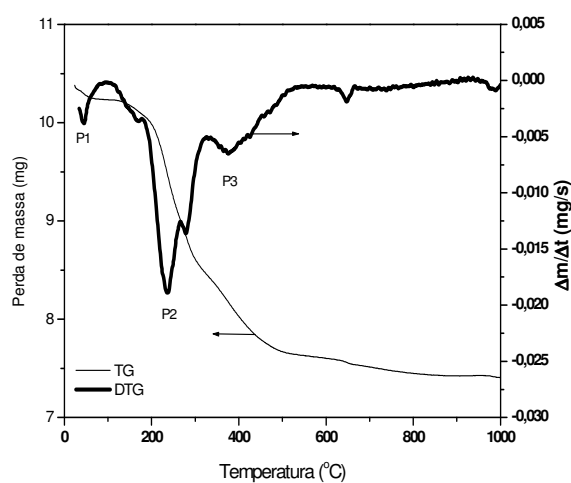
4.1.4 Comportamento térmico das argilas

Pelas curvas de TGA e DTG verifica-se uma nova etapa de perda de massa (P2) nas amostras modificadas e COMERCIAL, Figura 4.5 (b), (c), (d), (f) e (g), devido aos compostos orgânicos intercalados na estrutura da argila com o processo de organofilização.

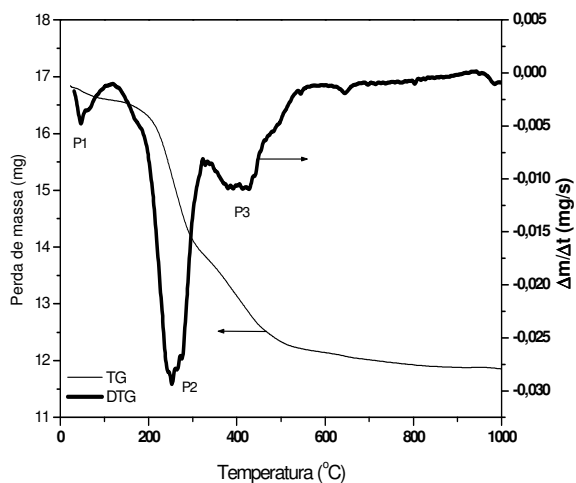
A tendência negativa nas curvas termogravimétricas das amostras tratadas com os sais quaternários foi intensificada, refletindo no aumento da perda de massa total que está ligada à queima desses radicais orgânicos intercalados, conforme Tabela 4.3.



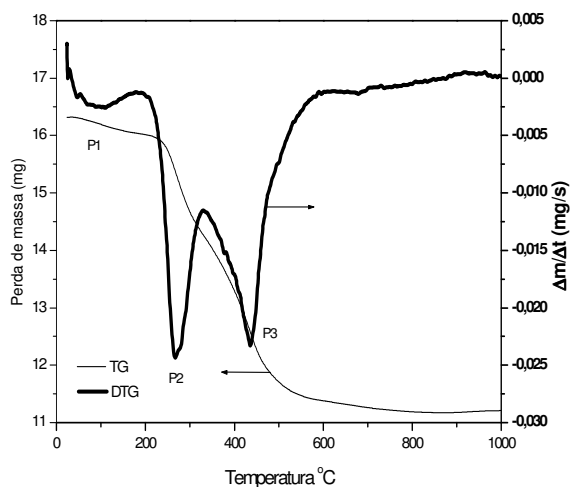
(a) VL-sem tratamento



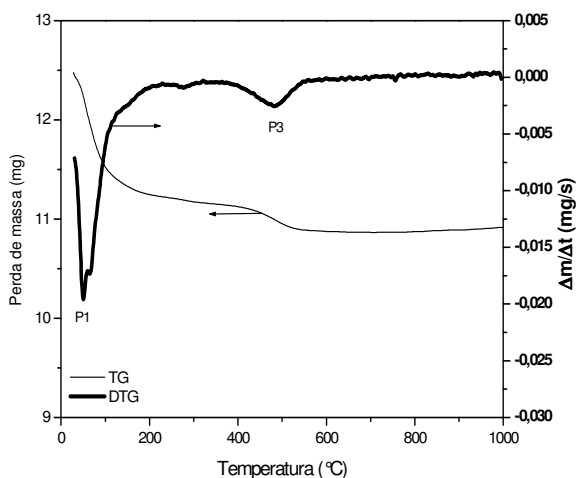
(b) VL-ABenzal



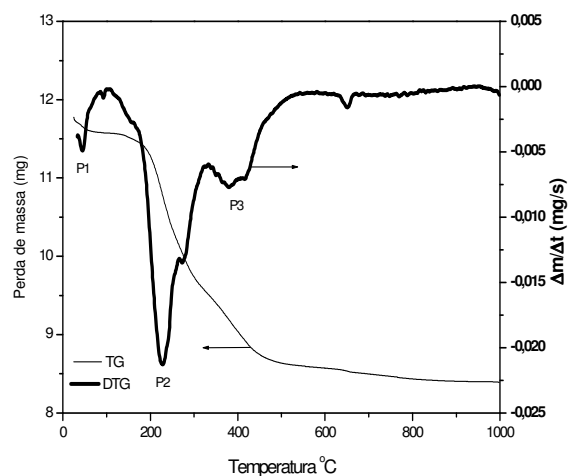
(c) VL-Benzal



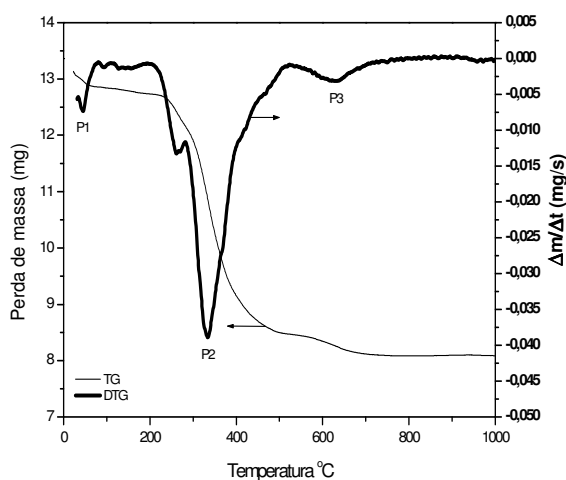
(d) VL-Piridínio



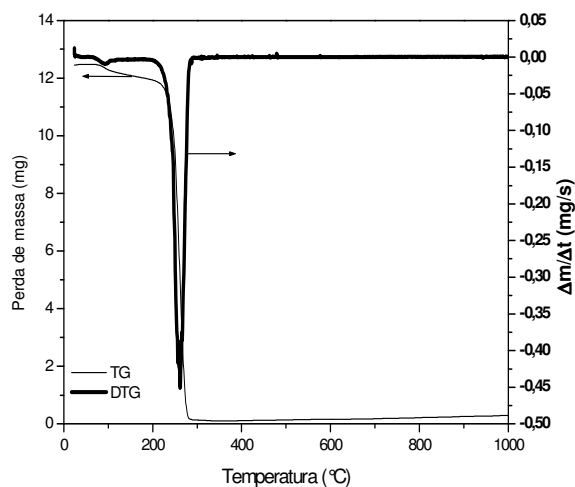
(e) BOFE-sem tratamento



(f) BOFE-ABenzal



(g) COMERCIAL



(h) Cloreto de cetilpiridínio

Figura 4.5 - Curvas de TGA e DTG de argilas sem modificação, tratadas com os diferentes sais quaternários, comercial e do sal cloreto de cetil piridínio.

Tabela 4.3 - Perda de massa total de amostras de argila.

Amostra	Perda de massa total (%)
VL-sem tratamento	8,22
VL-ABenzal	29,03
VL-Benzal	29,60
VL-Piridínio	31,28
BOFE-sem tratamento	12,50
BOFE-ABenzal	28,74
COMERCIAL	38,43

Os resultados das análises de cada uma das etapas de perda de massa e respectivas faixas de temperatura estão na Tabela 4.4 para as argilas naturais e organofílicas. As análises térmicas indicam, inicialmente, uma região de perda de água nas amostras de argila entre 30 °C e 100 °C, podendo essa perda, segundo Yariv (2004), ser de dois tipos: tipo I - água adsorvida com grande mobilidade, sendo facilmente removida e, tipo II - água de hidratação ao redor dos cátions trocáveis, cuja presença depende do número de cátions hidratados no espaço interlamelar. O tipo II

ocorre nas argilas naturais, que contém cátions muito hidratáveis como, Na^+ , K^+ e Ca^{2+} em seu espaço interlamelar. O pico de perda de água (P1) é significativamente menor nas argilas organofílicas devido à alteração das ligações entre a estrutura da argila e a água, provocada pela matéria orgânica adsorvida, fazendo com que o pico de desidratação apareça a temperaturas mais baixas e com menor intensidade (YARIV, 2004; VAZQUEZ et al., 2008). Este pico está presente, visto que a secagem ocorre a 60 °C, não permitindo a evaporação de toda a água existente entre os poros e na superfície das argilas.

Tabela 4.4 - Perda de massa de cada etapa de decomposição das argilas.

Amostra	Desidratação (%) [30 a 100 °C]	Decomposição do sal (%) [200 a 300 °C]	Desidroxilação (%)*
VL-sem tratamento	5,0	-	2,5
VL-ABenzal	0,4	18,5	6,6
VL-Benzal	1,4	14,7	7,9
VL-Piridínio	1,6	11,2	9,5
BOFE-sem tratamento	10,4	-	1,9
BOFE-ABenzal	1,7	15,6	7,4
COMERCIAL	3,0	32,3	2,3

*Faixa de temperatura de 400 a 600 °C para argila natural e de 350 a 450 °C para organofílica.

As curvas de DTG mostraram o surgimento de picos entre 200 e 300 °C (P2) para as argilas modificadas e para a amostra COMERCIAL devido à combustão da parte orgânica proveniente do sal quaternário de amônio. Os valores de perda de massa, referentes à (P2), apresentados na Tabela 4.4 variam entre 11 e 32%, com menor valor para amostra VL-Piridínio e maior para COMERCIAL. Diferenças na porcentagem das amostras tratadas com o sal cloreto de benzalcônio indicam variações na quantidade de sal intercalado. A amostra VL-ABenzal que foi submetida a

aquecimento durante o tratamento sódico possibilitou uma maior intercalação do sal em relação a amostra que não foi aquecida, VL-Benzal.

A Figura 4.5 (h) mostra a curva termogravimétrica e sua derivada para o sal cloreto de cetil piridínio, o mesmo não pode ser feito para o cloreto de benzalcônio, pois este é líquido impossibilitando a observação da transição de fase. Com a análise das curvas visualiza-se a decomposição do sal com máximo em 262 °C, concordando com a faixa de decomposição que surge na curva termogravimétrica da argila VL-Piridínio, com máximo em 265 °C (Figura 4.5 (d)). Este comportamento é esperado para as argilas modificadas com outros sais quaternários, pois ratifica a ligação do surgimento do pico (P2) à decomposição do sal.

A última etapa de decomposição ocorreu devido à desidroxilação da estrutura do argilomineral (P3) caracterizada por picos entre 350 e 450 °C para as amostras organofílicas preparadas em laboratório e em temperaturas mais altas para as amostras naturais. A faixa de perda das hidroxilas estruturais para as argilas naturais está de acordo com o encontrado por Santos (1975), ou seja, 400 a 700 °C. As amostras organofilizadas, além da faixa de temperatura de desidroxilação mais baixa que as argilas naturais, apresentaram maior porcentagem de massa perdida, sugerindo a perda de alguma impureza ou componente da argila, que se inicia em temperatura um pouco abaixo à esperada para a desidroxilação. A amostra COMERCIAL foi mais estável que as preparadas em laboratório devido a maior temperatura de desidroxilação.

A análise de DSC vem sendo utilizada em aplicações onde normalmente a análise térmica diferencial (DTA) era empregada, indicando a ocorrência de reações térmicas na amostra devido à diferença no fluxo de calor. Yariv (1991) apud Yariv (2004) define as curvas de DTA em três regiões, que foram visualizadas na TG e DTG das amostras e que podem ser identificadas na Figura 4.6, referente às curvas de DSC: (I) região de desidratação com picos endotérmicos (água externa ou interlamelar), abaixo dos 200 °C; (II) região de reações térmicas da matéria orgânica com picos endotérmicos característicos da evaporação e decomposição dos compostos orgânicos quando em atmosfera inerte, usualmente acima dos 200 °C; (III) região de

desidroxilação da argila, também com picos endotérmicos quando em atmosfera inerte. A região III não foi observada na análise das argilas em estudo, pois ocorre em temperaturas mais altas do que as do limite da análise, registradas pela Figura 4.6. Os picos de decomposição da parte orgânica do sal são endotérmicos como podem ser vistos nas curvas de DSC apresentadas na Figura 4.6, com mínimos em torno de 250 °C para as amostras preparadas em laboratório e na forma de dois pequenos picos a 200 e 260 °C para argila comercial. Pereira (2008) obteve um pico exotérmico nessa região, porém como citado pelo autor, o efeito térmico desta curva depende da atmosfera utilizada, das características dos compostos orgânicos presentes na argila modificada e do posicionamento das cadeias do sal na estrutura da argila, sendo que a presença de mais de um pico nessa região indica a existência do sal em mais de uma posição preferencial em relação à superfície dos argilominerais.

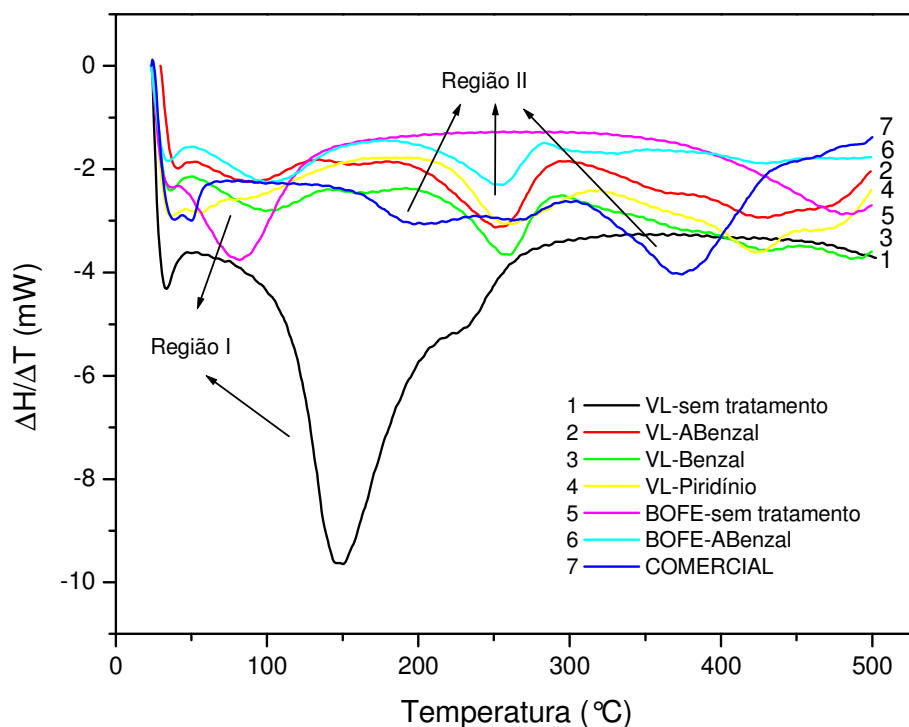


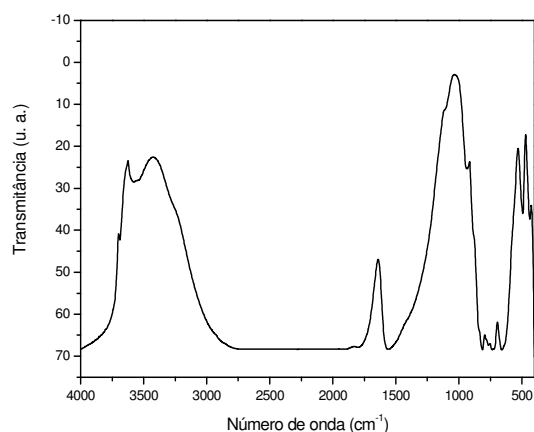
Figura 4.6 - Curvas de DSC de argilas sem modificação, modificada com os sais quaternários de amônio e comercial.

4.1.5 Compostos presentes e intercalados

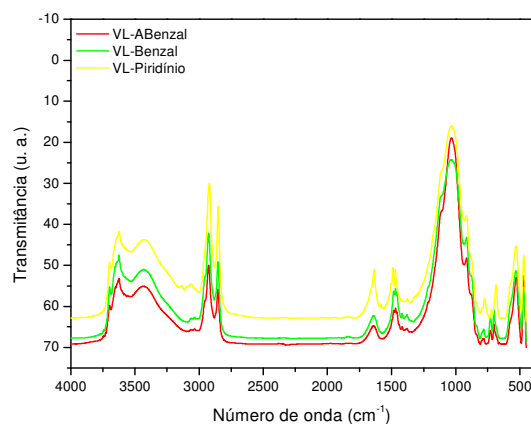
A Figura 4.7 apresenta os resultados das análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier para as argilas naturais, modificadas com sais quaternários de amônio e para a argila comercial.

Os picos identificados na Figura 4.7 (a) e (c) são característicos do grupo das esmectitas, estando presentes também na Figura 4.7 (b), (d) e (e) indicando a permanência da estrutura das argilas após as modificações, embora ocorram pequenos desvios nas posições das bandas.

A faixa de bandas entre 470 e 1120 cm^{-1} corresponde à estrutura do filossilicato, associada a estiramentos e deformações angulares do Si-O-Si e Si-O-Al. Estas vibrações ocorrem dentro da estrutura cristalina sem serem afetadas pelos cátions intercalados estando presentes em todas as argilas (LI; JIANG; HONG, 2008). Zhang et al. (2003) indicam estiramentos característicos da ligação Si-O na faixa de 1040 a 1100 cm^{-1} e deformação angular do Si-O na faixa de 523 a 525 cm^{-1} . As bandas de 920 e 800 cm^{-1} referem-se às camadas de octaedros.



(a) VL-sem tratamento



(b) VL-modificada

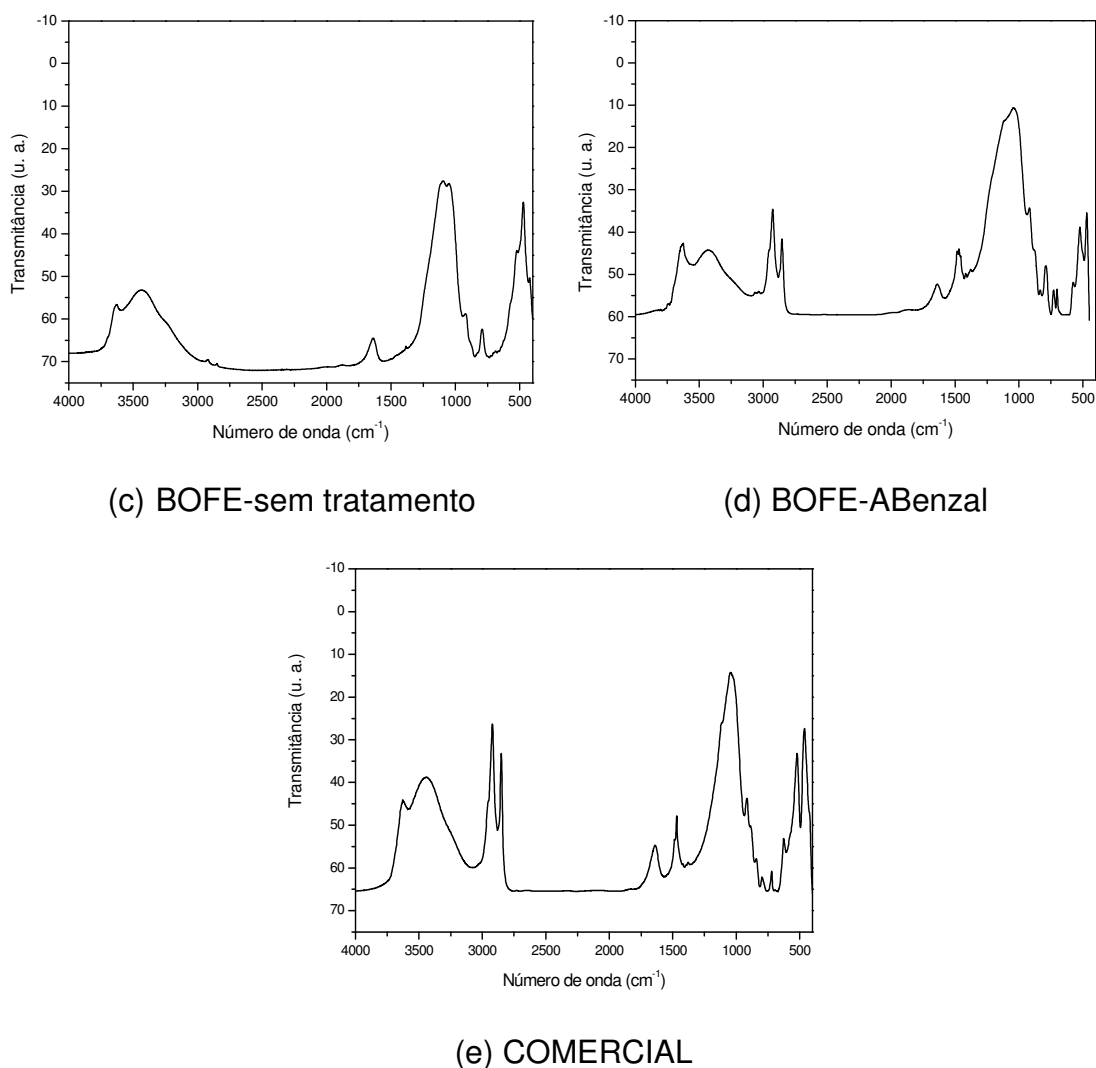


Figura 4.7 - Espectros das argilas sem tratamento, modificada com os sais quaternários de amônio e comercial.

As moléculas de água apresentam basicamente três modos de vibração: estiramento simétrico e assimétrico e deformação angular do grupo H-O-H (XU et al., 2000). A faixa de 1600 a 1700 cm⁻¹ corresponde à deformação angular do H-O-H, enquanto a banda de 3100 a 3700 cm⁻¹ aos estiramentos do O-H (BALA; SAMANTARAY; SRIVASTAVA, 2000), estas bandas estão presentes em todas as argilas em estudo, como pode ser visto na Tabela 4.5. A intensidade destas bandas foi reduzida com a organofilização, Figura 4.7 (b) e (d), efeito do sal intercalado que modifica as propriedades de superfície da argila, tornando-a hidrofóbica. As moléculas

de água não têm facilidade de sorção pela bentonita, ligando-se a argila somente na forma coordenada aos cátions interlamelares, a mudança dos cátions inorgânicos por cátions alquilamônio restringe a habilidade das moléculas de água em formar pontes de hidrogênio com moléculas de água adjacentes perdendo assim o caráter hidrofílico (XUE et al., 2007). Além da redução na intensidade das bandas do espectro de infravermelho, as curvas termogravimétricas, onde a porcentagem de perda de água foi menor e o teste da capacidade de hidratação com a rápida deposição das argilas organofílicas em contato com água, confirmaram a diminuição no conteúdo de água presente e o caráter hidrofóbico das argilas modificadas com sais quaternários de amônio.

Tabela 4.5 - Bandas e ligações para os espectros de infravermelho das argilas.

Grupos (ligações)	Posições das bandas (cm ⁻¹)						
	VL-sem tratamento	VL-ABenzal	VL-Benzal	VL-Piridínio	BOFE-sem tratamento	BOFE- ABenzal	COMERCIAL
Estiramento assimétrico O-H	3625	3623	3624	3627	3627	3627	3627
Estiramento simétrico O-H	3427	3435	3435	3427	3435	3438	3442
Estiramento assimétrico C-H	-	2925	2925	2920	-	2926	2920
Estiramento simétrico C-H	-	2853	2853	2852	-	2854	2851
Deformação angular H-O-H	1643	1643	1642	1636	1631	1637	1639
Deformação angular CH ₂	-	1469	1469	1470	-	1470	1470
Deformação angular N-CH ₃	-	1483	1483	1487	-	1484	-
Estiramento Si-O	1030	1032	1032	1032	1095	1046	1045
Camadas de octaedros	915	915	915	915	921	920	915
Camadas de octaedros	792	783	783	775	793	792	798
Deformação angular Si-O-Al	695	703	703	685	685	703	-
Deformação angular Si-O	532	527	530	531	523	524	520
Deformação angular Si-O-Si	470	470	471	471	472	471	463

Na Figura 4.7 (b) e (d) observa-se ainda, o surgimento do estiramento vibracional da ligação C-H proveniente dos cátions orgânicos, onde as bandas em aproximadamente 2917 e 2850 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento do C-H assimétrico e simétrico respectivamente, enquanto a banda em torno de 1470 cm^{-1} corresponde à deformação angular do CH_2 (VAIA; TEUKOLSKY; GIANNELIS, 1994). Estudos disponíveis na literatura (VAIA; TEUKOLSKY; GIANNELIS, 1994; MENDELSON; BRAUNER; GERICKE, 1995; LI; ISHIDA, 2003) relacionam a concentração e orientação das cadeias CH_2 à conformação das cadeias alquilamônio intercaladas entre as camadas da argila, ou seja, as frequências das bandas de absorção dos estiramentos do C-H são sensíveis às mudanças na conformação das cadeias do sal. Cátions alquilamônio ordenados (conformação *trans*) correspondem a localização da banda de absorção dos estiramentos do C-H em baixas frequências, baixo número de onda, e concentrações de sal normalmente altas, enquanto baixas concentrações de sal, e localização das bandas em altas frequências, alto número de onda, correspondem a conformação *gauche* (desordem das cadeias).

A Tabela 4.5 apresenta a posição das bandas dos estiramentos do C-H onde se observam mudanças para número de onda mais altos, com variações máximas de 9 cm^{-1} no estiramento assimétrico e 4 cm^{-1} no estiramento simétrico para a argila BOFE-ABenzal. O aumento na frequência dos estiramentos indica conformação *gauche* das cadeias do sal intercalado, isso ocorre para todas as argilas modificadas e para a argila COMERCIAL. A menor variação do número de onda do estiramento simétrico das argilas mostra a maior sensibilidade deste modo de absorção, comportamento similar foi observado por He et al. (2004) em suas argilas organofílicas modificadas com o sal brometo de hexadeciltrimetilamônio. A banda de deformação angular do CH_2 apresenta um valor em torno de 1470 cm^{-1} que também é indicativo de desorganização das cadeias. O arranjo *gauche* é semelhante ao de um líquido, onde as cadeias orgânicas não permanecem planas à superfície das camadas, mas se sobrepõem a outros íons em camadas opostas entre as galerias (VAIA; TEUKOLSKY; GIANNELIS, 1994).

As conformações e mudanças na frequência são semelhantes independentemente do sal utilizado para organofilização, isso possivelmente é devido à proximidade da quantidade de carbonos presentes no cátion orgânico do sal

quaternário, com 17 (cloreto de cetil piridínio) e 18 carbonos (cloreto de benzalcônio) e ao uso da mesma relação de CTC. A argila COMERCIAL, Figura 4.7 (e), deve ter sido preparada de forma semelhante, com um mesmo tipo de composto orgânico intercalado, tendo em vista a similaridade do comportamento de suas bandas de absorção com o das argilas preparadas em laboratório, sem a existência de outras bandas.

Okamura et al. (1985) e Tasi e Mizukami (1999) realizaram estudos experimentais e teóricos respectivamente, indicando interações de Van der Waals entre átomos de hidrogênio como responsável pelo comportamento das cadeias de CH_2 do sal quaternário no interior das camadas da argila. Consequentemente baixas concentrações de sal promovem um posicionamento dos íons paralelo às camadas da argila e individualmente separados, com fraca interação entre as moléculas o que leva a conformação *gauche* (LI; ISHIDA, 2003).

He et al. (2004), Xue et al. (2007) e Li et al. (2008) obtiveram espectros para argilas organofílicas preparadas com diferentes quantidades de sal observando a intensidade e posição das bandas com a mudança da capacidade de troca catiônica, verificando-se uma melhor definição dos diferentes modos de vibração dos grupos CH_2 e CH_3 com o aumento da CTC, especialmente para quantidade de sal a partir de duas vezes a CTC da argila. O uso da relação 1:1 da CTC na quantidade de sal para as argilas produzidas neste trabalho possibilitou a identificação de um pico em aproximadamente 1487 cm^{-1} , conforme apresentado na Tabela 4.5, referente a deformação angular do N-CH_3 , grupo da extremidade das cadeias do cátion alquilamônio (VENKATARAMAN; VASUDEVAN, 2001).

4.1.6 Área superficial e características dos poros

Os valores da área superficial e volume de poros das argilas sem tratamento, modificadas com os sais quaternários e da argila comercial são apresentados na Tabela 4.6. A área superficial foi determinada pelo método de BET, pois este apresentou melhores ajustes que o de Langmuir e maior aproximação das curvas com as isotermas de BET, indicando adsorção em multicamadas. A partir das isotermas de adsorção de

BET, os volumes de microporos (V_{mi}) e mesoporos (V_{mes}) foram obtidos pelas Equações 4.1 e 4.2 de GOMEZ et al. (2006) correspondente aos volumes de nitrogênio adsorvido (V_{ads}) quando a pressão relativa é 0,10 e 0,95.

$$V_{mi} = V_{ads} (p/p_0 = 0,10) \quad (4.1)$$

$$V_{mes} = V_{ads} (p/p_0 = 0,95) - V_{ads} (p/p_0 = 0,10) \quad (4.2)$$

Tabela 4.6 - Área superficial e volume de poros pelo método de BET.

Amostra	Área superficial (m ² /g)	R ²	V _{mi} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)
VL-sem tratamento	65,414	0,999	17,024	16,711
VL-ABenzal	5,659	0,999	1,128	2,514
VL-Benzal	5,043	0,999	0,997	0,857
VL-Piridínio	0,123	0,998	0,029	0,027
BOFE-sem tratamento	78,891	0,999	19,725	25,326
BOFE-ABenzal	23,086	0,999	4,385	13,797
COMERCIAL	1,588	0,996	0,299	0,929

A área superficial das argilas organofílicas, assim como o volume de micro e mesoporos foram drasticamente diminuídos após a organofilização. Esta diminuição é atribuída à microestrutura da argila organofílica, pois a intercalação do sal quaternário provoca uma expansão interlamelar, conforme visto nas análises de difração de raios-X, de forma que os cátions do sal podem bloquear este espaço impedindo a passagem das moléculas de N₂ e ocupar sítios ativos da argila que poderiam estar disponíveis para o N₂ (WANG, et al., 2004; HE; et al., 2006). Diferenças entre as áreas das argilas modificadas se devem ao cátion orgânico que foi intercalado e sua orientação no espaço interlamelar, sendo que a etapa de aquecimento durante o tratamento da argila Verde-Lodo com o sal cloreto de benzalcônio não provocou grandes mudanças na área superficial. O uso deste sal na amostra do tipo Bofe provoca outro tipo de intercalação entre as camadas de tetraedros que pode estar relacionado à CTC deste tipo de argila (BOYD et al., 1988; LEE et al. 1989), de forma que uma maior área está disponível para

ser preenchida com as moléculas de N_2 . A argila organofílica COMERCIAL apresentou valores para área superficial e volume de micro e mesoporos compatíveis com os das argilas organofílicas Verde-Lodo produzidas em laboratório.

As isotermas de adsorção-dessorção das amostras de argila em estudo mostradas na Figura 4.8 são classificadas segundo Brunauer, Emmet e Teller (1938) como do tipo II, características de adsorção multicamadas e implicando na presença de mesoporos (WANG et al., 2004). Este tipo de isoterma sigmoidal (forma de S) é frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores do que microporos. Pode-se observar que as isotermas de dessorção de N_2 , Figura 4.8, praticamente são coincidentes com as de adsorção, indicando que o fenômeno da histerese característico da irreversibilidade no processo de sorção é desprezível para todas as amostras analisadas (IUPAC, 1985).

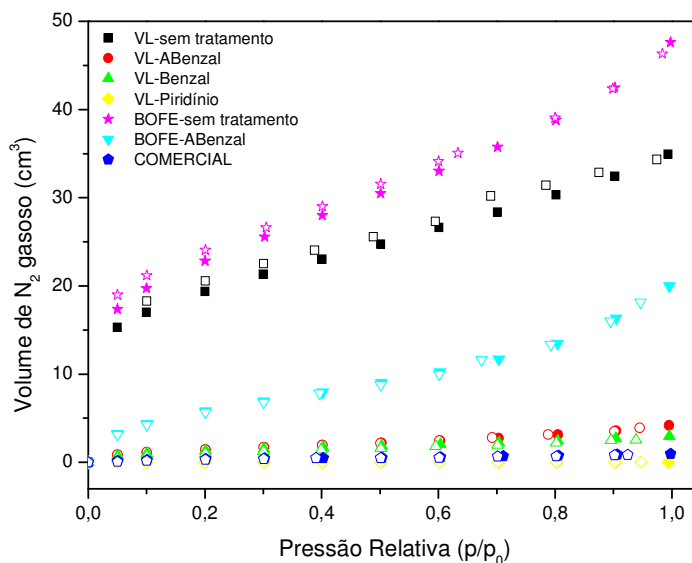


Figura 4.8 - Isotermas de adsorção (símbolo cheio) e dessorção (símbolo vazado) de N_2 a 77K.

A IUPAC (1985) classifica o diâmetro de poros com dimensão superior a 50 nm como macroporos, poros entre 2 e 50 nm são os mesoporos e poros com diâmetro inferior a 2 nm são os microporos. Na Figura 4.9 observa-se a predominância de

mesoporos em todas as amostras de argila, com maiores volumes de poro (incremento de intrusão) para as argilas naturais. O cálculo do diâmetro de poros pela isoterma de dessorção de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951) para amostra comercial não foi satisfatório de forma que a curva não foi apresentada na Figura 4.9, possivelmente devido a dificuldade de intrusão do nitrogênio com o espaço ocupado pelas moléculas do sal.

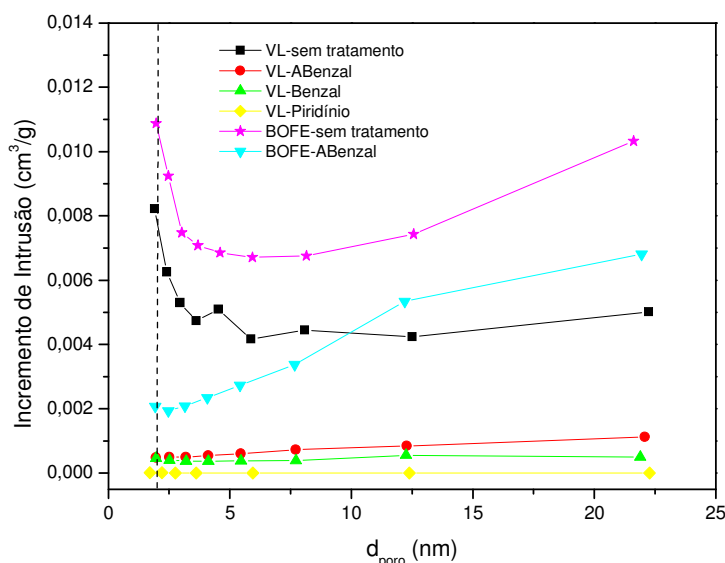


Figura 4.9 - Distribuição do tamanho de poros das argilas em estudo.

4.2 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COMPOSTOS DERIVADOS DO PETRÓLEO

Inicialmente foram avaliados os testes de expansão e sorção das argilas em contato com os derivados do petróleo: gasolina, querosene, óleo diesel e óleo lubrificante, para assim se verificar o conjunto derivado/argila que apresentou melhor comportamento visando a obtenção da cinética de sorção e realização dos ensaios de adsorção, que também foram realizados para a argila comercial em comparação com a argila organofilizada em laboratório.

4.2.1 Capacidade de hidratação

O caráter hidrofóbico das argilas organofílicas foi evidenciado pelo contato das argilas com água. Após a agitação das amostras, verificou-se a decantação mais rápida das argilas organofílicas em comparação com a argila natural, a qual se mostrou mais delaminada conforme se visualiza na Figura 4.10. As argilas naturais, Figura 4.10 (a) e (e), sofrem expansão devido à adsorção de várias camadas de moléculas de água pelos cátions trocáveis presentes entre as camadas da argila, cátions de sódio e lítio, por exemplo, podem ter de 11 a 12 moléculas de água ligadas fracamente por pontes de hidrogênio (SANTOS, 1992; WERSIN; CURTIB; APPELO, 2004). Foster (1953) relaciona a grande presença de átomos de Mg e Fe em substituições na camada de octaedros a menores expansões em água, o que parece não ocorrer com as argilas naturais em estudo, devido o comportamento observado em água. A expansão das argilas naturais permite seu uso no processo de organofilização, de forma que a entrada de água nas galerias do argilomineral torna favorável a troca de cátions.

O comportamento de separação dinâmica deve-se ao caráter hidrofóbico que adquiriram durante sua modificação. A troca dos cátions inorgânicos por orgânicos diminui a sorção da água de duas maneiras: o cátion alquilamônio não é fortemente hidratado e esse cátion oculta parte da superfície do silicato inviabilizando a interação da água com essa superfície (MORTLAND, 1970). A confirmação da ocorrência da organofilização foi comprovada pelas técnicas de caracterização, sendo este teste somente ilustrativo da mudança na propriedade hidrofílica da argila.

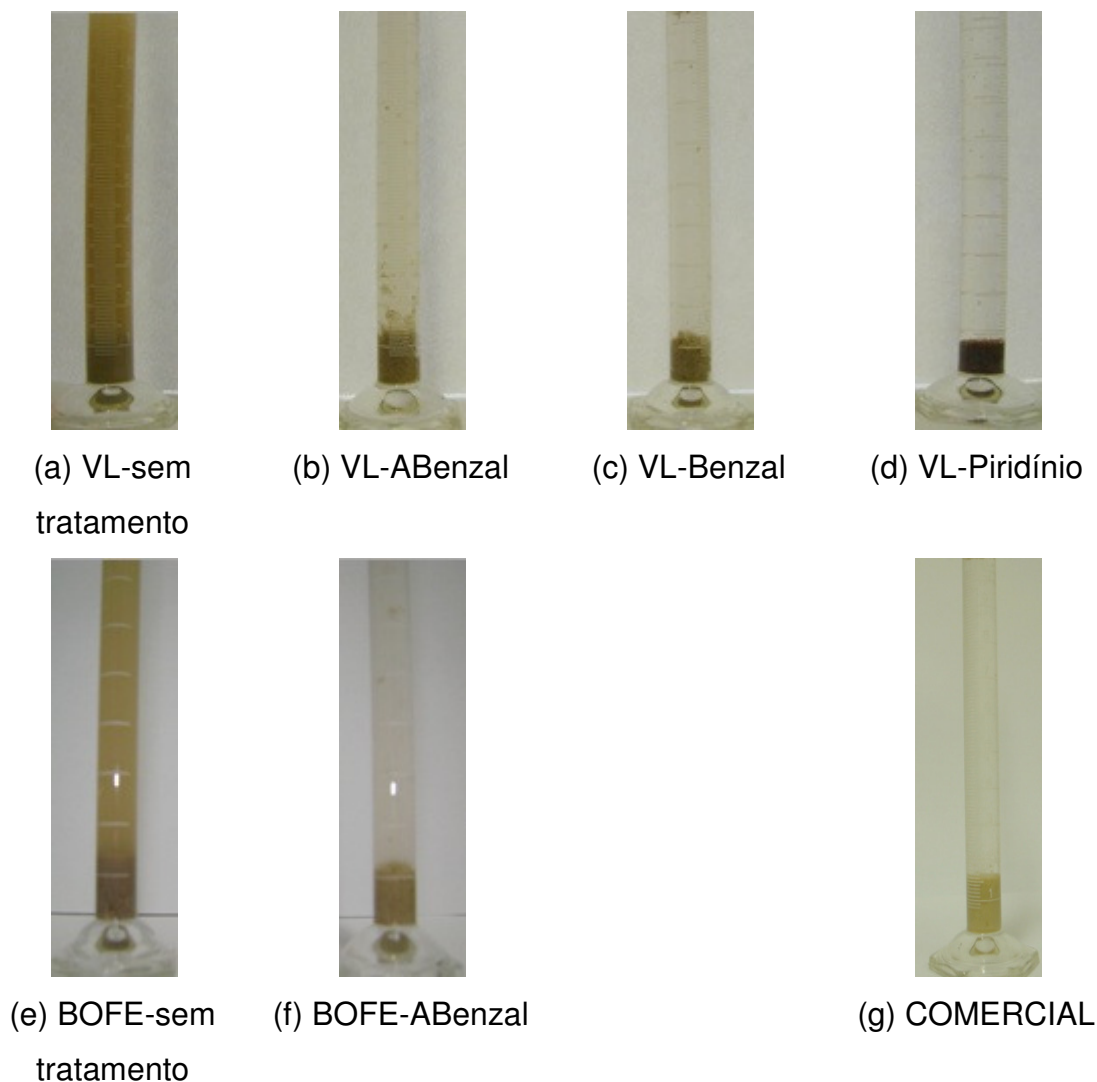


Figura 4.10 - Comportamento em água das argilas sem modificação, modificada com os sais quaternários de amônio e comercial.

4.2.2 Expansão em derivados do petróleo

Com base no trabalho de Díaz (1994) foram adotadas as definições de expansão apresentadas na Tabela 4.7.

Avaliando os resultados dos ensaios de expansão nos derivados do petróleo mostrados nas Figuras 4.11 e 4.12, observa-se durante os experimentos que antes da agitação ocorreu expansão somente para a argila comercial em contato com querosene e diesel, sendo caracterizada como alta expansão. Após 24 h da agitação, no caso 48 h de processo, Figura 4.12, as amostras sem tratamento, conforme esperado, não

apresentaram expansão para nenhum dos derivados, visto que naturalmente não tem afinidade pelos compostos orgânicos.

Tabela 4.7 - Grau de expansão.

Expansão	Faixa
Não-expansão	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

A amostra VL-Piridínio apresentou, após agitação, média expansão em contato com gasolina e nenhuma com os demais derivados. A argila organofílica VL-ABenzal apresentou média expansão para querosene e diesel. VL-Benzal e BOFE-ABenzal expandiram em baixo grau com gasolina, enquanto a argila COMERCIAL apresentou alta expansão para querosene e diesel e baixa para os demais derivados. As argilas expandem em contato com o derivado, porém não dispersam sem o auxílio da agitação. A agitação provoca maior expansão o que indica a possibilidade de uma maior facilidade de interação da argila com os compostos orgânicos, além de sugerir o uso de sistemas móveis, como o leito fluidizado, para realização do processo de adsorção destes compostos pela argila organofílica.

A análise dos ensaios de capacidade de hidratação e expansão nos derivados do petróleo das argilas naturais e organofílicas, assim como da amostra comercial permitem caracterizar, respectivamente, os comportamentos hidrofílico/organofóbico (argilas naturais) e hidrofóbico/organofílico (argilas organofílicas).

Gomes (1988) relaciona a adsorção ou interação como dependente da estrutura e propriedade do poluente, além da natureza dos minerais argilosos e dos cátions de troca. Vianna (2005) e Pereira (2008) trabalhando com argilas da Paraíba obtiveram melhores graus de expansão no contato com gasolina, atingindo alto grau de expansão para alguns dos tratamentos e sais quaternários de amônio que utilizaram no preparo de suas argilas.

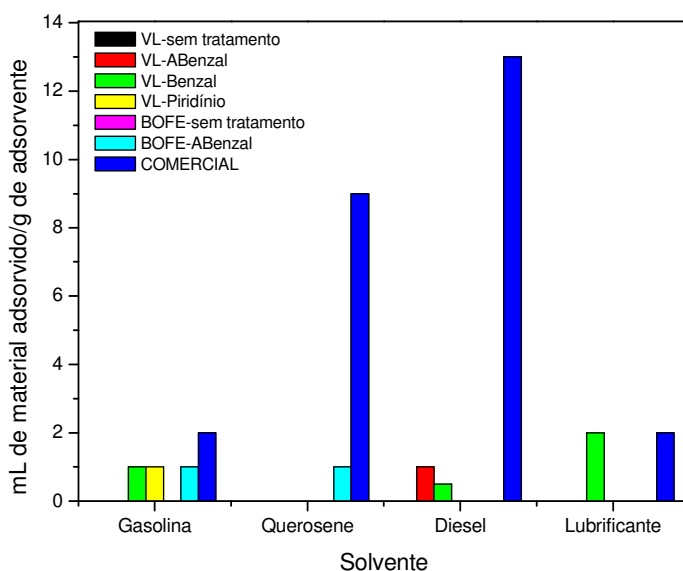


Figura 4.11 - Teste de expansão nos derivados do petróleo, sem agitação, das argilas naturais, modificadas com os sais quaternários e da amostra comercial.

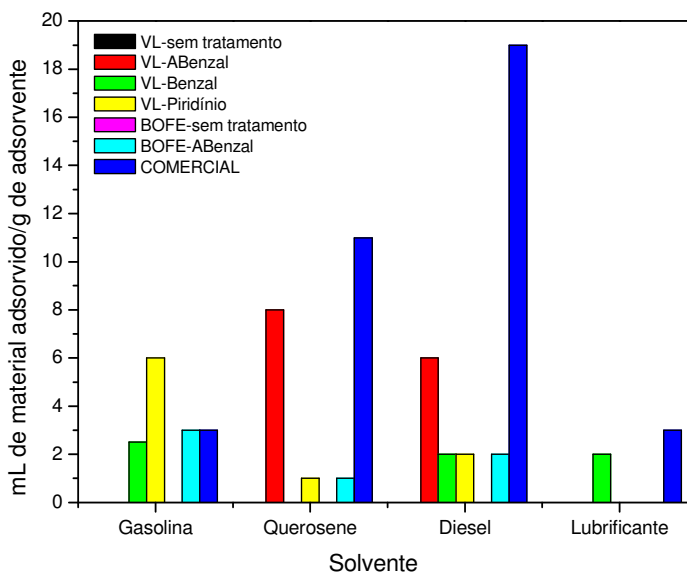


Figura 4.12 - Teste de expansão nos derivados do petróleo, com agitação, das argilas naturais, modificadas com os sais quaternários e da amostra comercial.

4.2.3 Ensaios de sorção

Dos resultados dos ensaios de sorção apresentados na Figura 4.13 destaca-se a maior capacidade de sorção da argila VL-Piridínio para gasolina. As amostras Verde-

Lodo e Bofe sem modificação apresentaram os menores valores de massa adsorvida para todos os derivados, com exceção do óleo lubrificante, cuja argila COMERCIAL apresentou valor inferior, porém devido à alta viscosidade do óleo, a medida real do material sorvido é dificultada promovendo possíveis erros de leitura. Portanto, observa-se o baixo potencial de remoção desse derivado, pois os valores estão em uma mesma faixa para todas as amostras em contato, uma vez que a viscosidade neste caso pode dificultar a adsorção das moléculas orgânicas constituintes do lubrificante.

As diferenças na ordem de sorção dos compostos orgânicos entre as argilas modificadas com os diferentes sais podem estar relacionadas ao cátion alquilamônio e a sua forma de intercalação, sendo que os grupos orgânicos presentes no cátion podem estar mais acessíveis e/ou terem maior afinidade por grupos de um derivado em relação ao outro. A argila VL-Piridínio tem capacidade de adsorção 3,7 vezes maior que a da argila natural para a gasolina, derivado com maior afinidade.

De acordo com a Figura 4.13 nenhuma das argilas apresentou a mesma ordem de sorção, tendo se verificado as seguintes sequências de afinidade:

VL-sem tratamento: lubrificante > gasolina > diesel > querosene

VL-ABenzal: diesel > gasolina > lubrificante > querosene

VL-Benzal: gasolina > diesel > querosene > lubrificante

VL-Piridínio: gasolina > lubrificante > diesel > querosene

BOFE-sem tratamento: diesel > lubrificante > gasolina > querosene

BOFE-ABenzal: gasolina > diesel > lubrificante > querosene

COMERCIAL: gasolina > querosene > diesel > lubrificante

A argila VL-Piridínio apresentou melhores resultados nos ensaios de expansão e sorção que as argilas modificadas com cloreto de benzalcônio, o que pode estar relacionado a cadeia mais linear do cloreto de cetil piridínio em comparação com o cloreto de benzalcônio, como suposto por Jaynes e Vance (1996).

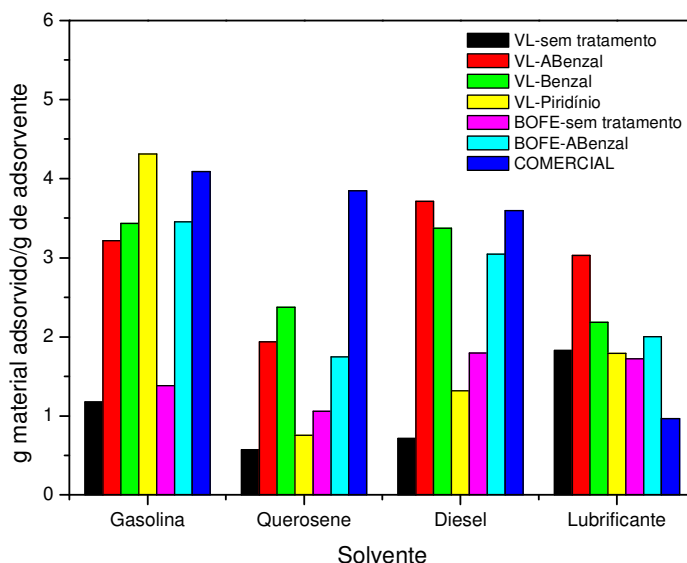


Figura 4.13 - Teste de sorção nos derivados do petróleo das argilas sem modificação, modificadas com os sais quaternários e amostra comercial.

4.2.4 Cinética de remoção

A partir das respostas obtidas nos ensaios de expansão e sorção optou-se pelo estudo da capacidade de adsorção de compostos orgânicos presentes na gasolina pela argila VL-Piridínio e com a argila COMERCIAL para comparação.

As cinéticas de sorção da gasolina nas argilas VL-Piridínio e COMERCIAL, Figura 4.14, permitem observar um comportamento similar das curvas, atingindo a saturação em 2880 min com 5,5 e 5,9 g de gasolina/g de argila para VL-Piridínio e COMERCIAL, respectivamente. Após 15 min a argila COMERCIAL passou a sorver uma maior quantidade de gasolina que a VL-Piridínio, entretanto a diferença entre os valores obtidos foi pequena. O desconhecimento do cátion orgânico intercalado na argila COMERCIAL não permitiu o entendimento de sua melhor sorção em maiores tempos em relação à argila VL-Piridínio, a presença de cátions com outra estrutura (cadeias saturadas, anel aromático) pode facilitar a sorção de determinado composto.

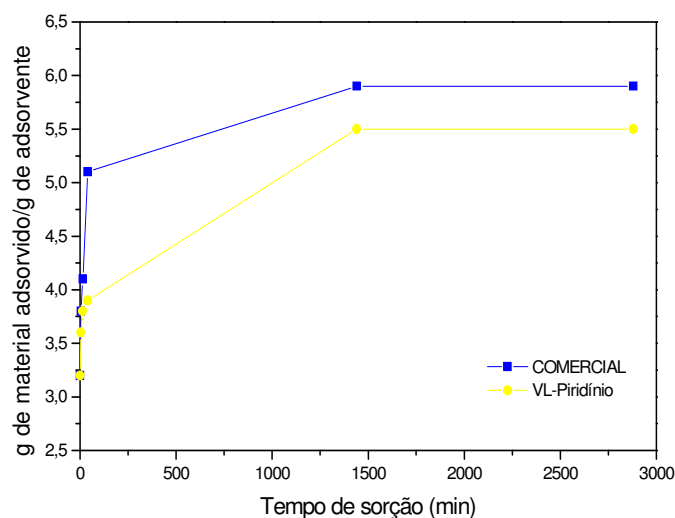


Figura 4.14 - Curva de sorção das argilas em gasolina.

4.2.5 Ensaios de adsorção dos compostos orgânicos da gasolina

O estudo da gasolina em água é o que melhor se aproxima do efluente real, como aqueles de correntes de vazamentos de tanques de armazenamento que contaminam águas subterrâneas, porém, o uso de uma mistura de hidrocarbonetos como é a gasolina dificulta a realização e análise dos ensaios, tendo em vista sua imiscibilidade e limite de solubilidade dos BTEX em água, além da competição entre os compostos orgânicos da gasolina, pelos sítios de adsorção, dificultando a avaliação de quem e como está ocorrendo a adsorção. A expansão das argilas organofílicas dificulta a separação da argila da amostra líquida, comportamento que ocorre tanto para as argilas organofílicas produzidas como para a amostra comercial.

A maioria dos trabalhos voltados para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos e/ou de vazamentos de tanques de armazenamento de combustíveis, em especial de gasolina, utilizando a técnica de adsorção em argilas organofílicas estudam os compostos BTEX separadamente em solução aquosa, ou ainda, a mistura entre dois deles, o que torna o processo mais simples e controlável, facilitando a reprodutibilidade de concentrações iniciais e sendo possível trabalhar dentro da faixa de solubilidade dos BTEX.

O trabalho de Santos et al. (2007) utiliza a gasolina, porém o efluente tratado por biomassas naturais (casca de coco e bagaço de cana) foi medido em provetas

volumétricas o que não garante a precisão na análise, visto que a leitura foi visual e poderiam se formar emulsões de gasolina em água. Contudo, a construção das cinéticas de equilíbrio e isotermas de adsorção utilizando gasolina/água, de forma a se aproximar do efluente real, fica comprometida devido à dificuldade de preparar soluções com igual conteúdo de compostos BTEX na concentração inicial, tendo em vista que não foi possível conhecer a quantidade adicionada destes compostos.

A Tabela 4.8 mostra o resultado da análise de duas soluções preparadas com a mesma porcentagem de gasolina em água para serem utilizadas com os diferentes tipos de argila. Observa-se a diferença nas medidas dos BTEX partindo-se dos mesmos volumes iniciais de gasolina, este fato ocorreu para todas as porcentagens testadas e foi mais significativo em maiores concentrações de gasolina em água, como 25%.

Tabela 4.8 - Concentrações iniciais dos compostos BTEX em água contaminada com 25% em volume de gasolina.

Composto	Resultado análise 1 (mg/L)	Resultado análise 2 (mg/L)
Benzeno	4,04	0,39
Tolueno	6,42	1,89
Etilbenzeno	3,66	2,36
Xilenos (m, p)	0,55	1,49
Xilenos (o)	5,57	1,02

A concentração inicial de BTEX na gasolina não pode ser quantificada com precisão devido a necessidade de muitas diluições para leitura no cromatógrafo, isso justifica os problemas com a repetibilidade da concentração inicial que impediram a análise das isotermas, porém, foi possível confirmar a remoção dos compostos BTEX pelas argilas, ratificando os resultados obtidos nos testes de sorção e expansão. A Tabela 4.9 mostra as concentrações iniciais e finais (C_0 e C_f) e a quantidade removida (% rem.) para as argilas COMERCIAL e VL-Piridínio com soluções contendo 5% de gasolina.

Tabela 4.9 - Remoção dos compostos BTEX de água contaminada com 5% em volume de gasolina.

Composto	Resultado COMERCIAL (mg/L)			Resultado VL-Piridínio (mg/L)		
	C ₀	C _f	% rem.	C ₀	C _f	% rem.
Benzeno	3,34	0,15	95,51	1,86	0,03	98,39
Tolueno	6,13	0,12	98,04	3,12	0,22	92,95
Etilbenzeno	2,29	0,63	72,49	2,17	0,1	95,39
Xilenos (m, p)	3,3	0,48	85,45	3,32	0,28	91,57
Xilenos (o)	4,85	0,32	93,40	3,15	0,2	93,65

Embora a porcentagem removida seja alta se faz necessário uma melhor investigação do potencial de remoção destas argilas. As dificuldades de trabalho com a gasolina pela imprecisão nos conteúdos de BTEX presentes na amostra tornam os resultados não satisfatórios. Outro fator a ser considerado é o constante desenvolvimento de melhoramentos e técnicas para quantificação da gasolina em água como exposto nos trabalhos de Gobato e Lanças (2001), Wang et al. (2002), Arambarri et al. (2004) e Pavón et al. (2007).

Mesmo que não se tenha conseguido quantificar e avaliar através de isotermas de adsorção dos compostos BTEX na mistura gasolina/água, foi possível observar a grande afinidade e potencial das argilas.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o desenvolvimento deste trabalho pode-se destacar as seguintes conclusões.

As argilas Verde-Lodo e Bofe foram organofilizadas, verificado pelo aumento do espaçamento basal, o surgimento de uma etapa adicional de perda de massa durante as análises térmicas, além do aparecimento das bandas de absorção do grupo CH_2 na espectroscopia de infravermelho e picos de carbono e cloro na espectroscopia de raios-X. A organofilização em laboratório produziu amostras com características e propriedades muito similares às observadas na argila comercial.

O processo de organofilização, ao qual as argilas foram submetidas, alterou o caráter naturalmente hidrofílico para hidrofóbico e organofílico.

As modificações ocorridas nas argilas devido à troca dos cátions inorgânicos por cátions orgânicos promovem espaços interlamelares disponíveis para adsorção de contaminantes orgânicos, cuja afinidade pelas argilas foi confirmada nos testes de expansão e sorção. Isto possibilita o uso das argilas organofílicas produzidas para remediação de áreas contaminadas, na forma de barreiras de retenção e/ou em leitos para separação dos contaminantes orgânicos da água.

Os ensaios de adsorção não permitiram o estudo das isotermas para adsorção dos BTEX em mistura pelas argilas organofílicas, porém apontam para o potencial de uso deste tipo de argila na remoção dos compostos orgânicos, além de ressaltar a dificuldade do trabalho com uma mistura como a gasolina.

Contudo, para dar continuidade ao presente trabalho e obter avanços na área consideram-se as sugestões:

- Preparo de argilas organofílicas com outros sais quaternários;
- Avaliar argilas preparadas com diferentes concentrações de sais quaternários de amônio e sua influência na sorção dos derivados do petróleo;

- Uso de outras metodologias de preparo de argilas organofílicas, como por exemplo, em meio semi-sólido, sem a dispersão da argila em água, como proposto por Paiva (2009);
- Estudar compostos orgânicos, como os compostos BTEX, presentes na gasolina e em outros derivados do petróleo para as substâncias de forma individualizada, visto a dificuldade de análise da mistura, verificando a competição entre eles para a remoção pela argila organofílica, e posteriormente, os compostos combinados para aproximar-se do efluente real;
- Estudar a aplicação das argilas organofílicas para remoção de outros compostos orgânicos como, por exemplo, lactose de efluentes de indústria de laticínios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. *Recursos minerais do Brasil*. 2. ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1973. 324 p., v. 1

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

ALTHER, G. R. Organically modified clay removes oil from water. *Waste Management*, United States, v. 15, n. 8, p. 623-628, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F716-82: Standard methods of testing sorbent performance of absorbents. West Conshohocken, 1993. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F726-99: Standard test method for sorbent performance of adsorbents. West Conshohocken, 1999. 6 p.

AMIRI, A. S.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

AMMANN, L.; BERGAYA, F.; LAGALY, G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Minerals*, v. 40, n. 4, p. 441-453, 2005.

ARAMBARRI, I.; LASA, M.; GARCIA, R.; MILLÁN, E. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1033, p. 193-203, 2004.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2. ed., Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002. 622 p.

BALA, P.; SAMANTARAY, B. K.; SRIVASTAVA, S. K. Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds. *Materials Research Bulletin*, v. 35, p. 1717-1724, 2000.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D. de; MELO, T. J. A. de; Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. *Cerâmica*, v. 52, n. 324, p. 264-268, 2006.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, p. 373-380, 1951.

BERGAYA, F.; THENG, B. K.; LAGALY, G. *Handbook of clay science*. 1 ed. UK: Elsevier, 2006.

BERGAYA, F.; VAYER, M. CEC of clays: measurement by adsorption of copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, v. 12, n. 3, p. 275-280, 1997.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. London: Mineralogical Society, 1980, 495 p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BOYD, S. A.; SHAOBAI, S.; LEE, J.-F.; MORTLAND, M. M. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays and Clay Minerals*, v. 36, n. 2, p. 125-130, 1988.

BURNS, S. E.; BARTELT-HUNT, S. L.; SMITH, J. A. Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media. *Journal of Hazardous Materials*, v. 96, p. 91-97, 2003.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M. de; SOBRINHO, M. A. M. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. *Química Nova*, v. XY, n. 00, p. 1-7, 2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Áreas contaminadas novembro 2008. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp> Acesso em: 06 de outubro de 2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf> Acessado em: 20 de setembro de 2009.

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M., Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. *Revista engenharia sanitária e ambiental*, v. 4, n. 1 e 2, p. 71-75, 1999.

CORSEUIL, H. X.; HUNT, C. S.; SANTOS, R. C. F. dos; ALVAREZ, P. J. J. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. *Water Research*, v. 32, n. p. 2065-2072, 1998.

CORSEUIL, H. X. KAIPPERB, B. I. A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleumhydrocarbons and ethanol. *Water Research*, v. 38, p. 1449-1456, 2004.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DAMAS, A.; ANTUNES, C.; SILVA, N.; ALVES, S. As marés negras e os seus efeitos tóxicos na fauna marinha. Universidade Técnica de Lisboa - Faculdade de Medicina Veterinária, 2000. Disponível em: < <http://www.fmv.utl.pt/demac/sft/se9900/g004.pdf>> Acesso em: 07 de fevereiro de 2009.

DÍAZ, F. R. V. *Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994. 256 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química).

DUARTE, C. L.; GERALDO, L. L.; JUNIOR, O. de A. P.; BORRELY, S. I.; SATOA, I. M.; SAMPA, M. H. de O. Treatment of effluents from petroleum production by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 71, n. 1-2, p. 443-447, 2004.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA Contaminantes em água potável. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#organic>> Acessado em: 10 de setembro de 2009.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA Method 3810: Headspace. 1986. 5 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA Method 8020A: Aromatic volatile organics by gas chromatography. 1994. 14 p.

FANG, J.; BARCELONA, M. J. Copled oxidation of aromatic hydrocarbons by horseradish preoxidase and hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v. 50, p. 105-109, 2003.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 3, n. 2-3, p. 143-154, 1953.

FU, X. A., QUTUBUDDIN, S. Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, n. 2, p. 373-379, 2005.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, San Diego, v. 47, n. 3, p.755-765, 1974.

GITIPOUR, S.; BOWERS, M. T.; HUFFT, W.; BODOCSI, A. The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organics from oily liquid wastes. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 4, n. 3, p. 155-164, 1997.

GOBATO, E. A. A. F.; LANÇAS, F. M. Comparação entre injeção na coluna ("on column") e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p.176-179, 2001.

GOMES, C. F. *Argilas: o que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 457 p.

GOMEZ, J. G.; GARCIA, A. M.; DIEZ, M. A. D.; GARCIA, C. G.; REY, E. S. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by $ZnCl_2$. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 5976-5979, 2006.

GRIM, R. E. *Clay mineralogy*. 2. ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1968. 565 p.

GUARINO, A. W. S. et al. Characterization of a Brazilian Smectite by Solid State NMR and X-Ray Diffraction Techniques. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 8, n.6, p. 581-586, 1997.

GUGGENHEIM, S.; ADAMS, J. M.; BAIN, D. C.; BERGAYA, F.; BRIGATTI, M. F.; DRITS, V. A.; FORMOSO, M. L. L.; GALÂN, E.; KOGURE, T.; STANJEK, H. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Minerals*, v. 41, p. 863-877, 2006.

HANG, P. T.; BRINDLEY, G. W. Methylene absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, v. 18, n. 4, p. 203-212, 1970.

HE, H.; FROST, L. R.; ZHU, J. Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 60, p. 2853-2859, 2004.

HE, H.; ZHOU, Q.; MARTENS, W. N.; KLOPROGGE, T. J.; YUAN, P.; XI, Y.; ZHU, J.; FROST, R. L. Microstructure of HDTMA⁺ - modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics. *Clays and Clay Minerals*, v. 54, v. 6, p.689-696, 2006.

HIGARASHI, M. M. *Processos oxidativos avançados aplicados à remoção de solo brasileiros contaminados com pesticidas*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1999. 96 p. Tese (Doutorado em Química Analítica)

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY IUPAC. Physical Chemistry Division. Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis. *Reporting physisorption data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the determination of Surface Area and Porosity*. *Pure & Appl. Chem.*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. BTEX sorption by organo-clay: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Science Society of America Journal*, v. 60, p. 1742-1749, 1996.

JIANG, J.-S.; VANE, L. M.; SIKDAR, S. K. Recovery of VOCs from surfactant solutions by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v. 136, p. 233-247, 1997.

KAHR, G.; MADSEN, F. T. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science*, v. 9, n. 5, p. 327-336, 1995.

KHAN, I. F.; HUSAIN, T. An overview and analysis of sit remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, v. 71, p. 95-122, 2004.

KOCH, D. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. *Applied Clay Science*, v. 21, p. 1-11, 2002.

KONTA, J. Clay and man: clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, v. 10, n. 4, p. 275-335, 1995.

KWOLEK, T.; HODOROWICZ, M.; STADNICKA, K.; CZAPKIEWICZ, J. Adsorption isotherms of homologous alkyldimethylbenzylammonium bromides on sodium montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 264, n. 1, p. 14-19, 2003.

KOWALSKA, M.; GÜLER, H.; COCKE, D. L. Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The Science of the Total Environment*, v. 141, p. 223-240, 1994.

LAGALY, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, v. 22, n. 1, p. 43-51, 1986.

LAGALY, G. Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays and Clay Minerals*, v. 30, n. 3, p. 215-222, 1982.

LAGALY, G.; GONZALEZ, M. F.; WEISS, A. Problems in layers-charge determination of montmorillonites. *Clay Minerals*, v. 11, p. 173-187, 1976.

LAGALY, G.; WEISS, A. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. *Proceedings of the International Clays Conference*, v. 1, p. 61-80, 1969.

LEE, J.-F.; MORTLAND, M. M.; BOYD, S. A.; CHIOU, C. T. Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 85, n. 9, p. 2953-2962, 1989.

LEE, J. F.; MORTLAND, M. M.; CHIOU, C. T.; KILE, D. E.; BOYD, S. A. Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities. *Clays and Clay Minerals*, v. 38, n. 2, p.113-120, 1990.

LI, Y.; ISHIDA, H. Concentration-dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space: hexadecylamine in the silicate galleries. *Langmuir*, v. 19, p. 2479-2484, 2003.

LI, Z.; JIANG, W.-T.; HONG, H. An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 71, p.1525-1534, 2008.

LO, I. M.; LEE, S. C.-H.; MAK, R. K.-M. Sorption of nonpolar and polar organics on dicyldimethylammonium-bentonite. *Waste Management & Research*, v. 16, n. 2, p.129-138, 1998.

MACKENZIE, R.C. A micromethod for determination of cation-exchange capacity of clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 6, p. 219-222, 1951.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1993. 1130 p.

MEIRA, J. M. L. *Argilas: o que são, suas propriedades e classificações*. Comunicações técnicas, 2001. Disponível em: < www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf >. Acesso em: 23 de agosto de 2008.

MENDELSON, R.; BRAUNER, J. W.; GERICKE, A. External infrared reflection absorption spectrometry of monolayer films at the air-water interface. *Annual review of physical chemistry*, v. 46, p. 305-34, 1995.

MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. *Cerâmica*, v. 54, n. 330, p. 152-159, 2008.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. Jr. *X-Ray diffraction and identification and analysis of clay minerals*. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1997, 378p.

MORTLAND, M. M. Clay-organic complexes and interactions. *Advances in Agronomy*, v.22, p. 75-117, 1970.

NAKHLA, G. Biokinetic modeling of in situ bioremediation of BTX compounds-impact of process variables and scaleup implications. *Water Research*, v. 37 p. 1296-1307, 2003.

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. Importance of ethanol on natural attenuation of groundwater impacted by gasohol. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.12, n. 3, p. 259-265, 2007.

OKAMURA, E.; UMEMURA, J.; TAKENAKA, T. Fourier transform infrared-attenuated total reflection spectra of dipalmitoylphosphatidylcholine monomolecular films. *Cerâmica*, São Paulo, v. 812, n. 1, p. 130-146, 1985.

PAIVA, L. B. de *Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2009. 231 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PAVÓN, J. L. P., SÁNCHEZ, M. N., LAESPADA, M. E. F., CORDERO, B. M., Simultaneous determination of gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using headspace programmed temperature vaporization-fast gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, v. 1175, p. 106-111, 2007.

PATEL, H. A.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Sorption of Nitrobenzene from aqueous solution on organoclays in batch and fixed-bed systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 1051-1058, 2009.

PEREIRA, K. R. O. Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)

PEREIRA, K. R. O. *Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)

PEREIRA, K. R. O.; HANNA, R. A.; VIANNA, M. M. G. R.; PINTO, C. A.; RODRIGUES, M. G. F.; DÍAZ, F. R. V. Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons. *Materials Research*, v. 8, n. 1, p. 77-80, 2005.

PORTARIA DA SECRETARIA DE SEGURANÇA E SAÚDE NO TRABALHO. Disponível em: <<http://www.mte.gov.br>> Acessado em: 30 de setembro de 2009.

RESOLUÇÃO ANP Nº 9, de 7.3.2007 – DOU 8.3.2007 - RETIFICADA DOU 09 de março de 2007. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2007/março/ranp%209%20-%202007.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=4549](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2007/março/ranp%209%20-%202007.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=4549)> Acessado em: 15 de novembro de 2008.

RESOLUÇÃO CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA nº 273 de 29 de novembro de 2000. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/.../2000_Res_CONAMA_273.pdf> Acessado em: 20 de setembro de 2009.

RESOLUÇÃO CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA nº 396 de 03 de abril de 2008.

RESOLUÇÃO CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL - CIMA nº 37 de 27 de junho de 2007. Disponível em: <www.udop.com.br/download/legislacao/.../resolucao_37.pdf> Acessado em: 15 de novembro de 2008.

REZENDE, M. M. Bentonita. Disponível em: <www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/.../Bentonita.pdf> Acessado em: 10 de novembro de 2008.

ROBENS, E.; ROUQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. *Characterization of porous solids III*. Amsterdam: Elsevier, 1994. 133 p.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. London: Academic Press, 1999. 467 p.

RUTHVEN, D. M. *Principals of adsorption and adsorption processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SANTOS, P. de S. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1992. 408 p., v. 2

SANTOS, P. de S. *Tecnologia de argilas: aplicada às argilas brasileiras*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1975. 461 p., v. 2.

SANTOS, E. G. dos; ALSINA, O. L. S. de., SILVA, F. L. H. da. Petroleum wastewater purification by biomass adsorption: dynamics and performance of a fixed bed column. *Science & Technology*, v. 25, n. 7, p. 273-283, 2007.

SHARMASARKAR, S.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 119, p. 257-273, 2000.

SHENG, G.; BOYD, S. A. Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites. *Clay and clay minerals*, v. 46, n. 1, p. 10-17, 1998.

SILVA, A. A.; DÍAZ, F. R. V.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. *Cerâmica*, v. 53, n. 328, p.417-422, 2007.

SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro. *Caderno de Saúde Pública*, v. 18, n. 6, p.1599-1607, 2002.

SNYDER, R.; KALF, G., A perspective on benzene leukemogenesis. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 24, n. 3, p. 177-209, 1994.

SOBRINHO, A. C. P. de L.; AMARAL, A. J. R. do; DANTAS, J. O. C. *Gipsita*, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/gipsita.pdf>> Acessado em: 10 de novembro de 2008.

TANOBE, V. R. L.; PEREIRA, M. F. R.; SYDENSTRIKER, T. H. D.; AMICO, S. C.; VARGAS, J. V. C. Avaliação da capacidade de sorção em sistema estático e dinâmico de petróleo em espumas flexíveis de poliuretano (PU). *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, 2005, Salvador.

TASI, G.; MIZUKAMI, F. Quantum algebraic-combinatoric study of the conformational properties of n-alkanes I. *Journal of Mathematical Chemistry*, v. 25, n. 1, p. 55-64, 1999.

TIBURTIUS, E. R. L. *Remediação de solos e águas contaminadas por compostos orgânicos voláteis (BTX), utilizando processos fenton e lavagens com biosurfactantes*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. 2008. 179 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química).

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials B*, v. 126, p. 86-90, 2005.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemistry of Materials*, v. 6, n. 7, p. 1017-1022, 1994.

VAZQUEZ, A.; LÓPEZ, M.; KORTABERRIA, G.; MARTÍN, L.; MONDRAGON, I. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Applied Clay Science*, v. 41, n. 1-2, p. 24-36, 2008.

VELDE, B. *Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance*. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1992. 198 p.

VENKATARAMAN, N. V.; VASUDEVAN, S. Interdigitation of an intercalated surfactant bilayer. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 32, p. 7639-7650, 2001.

VIANNA, M. M. G. R. *Desenvolvimento de argilas organofílicas visando a remediação de áreas contaminadas por componentes da gasolina*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005. 231 p. Tese (Doutorado em Engenharia)

WANG, C.-C.; JUANG, L.-C.; LEE, C.-K.; HSU, T.-C.; LEE, J.-F.; CHAO, H.-P. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 27-35, 2004.

WANG, Z.; LI, K.; FINGASA, M.; SIGOUINA, L.; MÉNARD, L. Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques. *Journal of Chromatography A*, v. 971 p. 173-184, 2002.

WATTS, R. J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TEEL, A. L. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 76 p. 73-89, 2000.

WERSIN, P.; CURTIB, E.; APPELO, C. A. J. Modelling bentonite-water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. *Applied Clay Science*, v. 26, p. 249-257, 2004.

WOLFE, T. A.; DEMIREL, T.; BAUMANN, E. R. Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants. *Clay and Clay Minerals*, v. 33, n. 4, p. 301-311, 1985.

YARIV, S.; CROSS, H. *Organo-clay complexes and interactions*. New York: Marcel Dekker, 2002. 688 p.

YARIV, S. The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Applied Clay Science*, v. 24, n. 3-4, p. 225-236, 2004.

XU, W. ; JOHNSTON, C. T.; PARKER, P.; AGNEW, S. F. Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (SWy- 1 and SAz- 1) montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, v. 48, n. 1, p. 120-131, 2000.

XU, L.; ZHU, L. Structures of OTMA- and DODMA - bentonite and their sorption characteristics towards organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 331, p. 8-14, 2009.

XUE, W.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P. FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 67, p. 1030-1036, 2007.

ZHANG, W. A.; CHEN, D. Z.; XU, H. Y.; SHEN, X. F.; FANG, Y. E. Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 2323-2328, 2003.

ZHOU, Q.; HEA, H. P.; ZHUA, J. X.; SHEN, W.; FROST, R. L.; YUAN, P. Mechanism of *p*-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA⁺-pillared montmorillonite - Implications for water purification. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 1025-1032, 2008.

ZOUBOULIS, A. I.; AVRANAS, A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 172, n. 1-3, p. 153-161, 2000.

APÊNDICE I

Determinação da CTC

A medida dos cátions trocados foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer, modelo AAnalyst 100. Análises em triplicata foram realizadas, de amostras de argila Verde-Lodo e Bofe naturais, inicialmente saturadas com cátion Na^+ de uma solução de carbonato de sódio. Posteriormente os íons Na^+ foram trocados por NH_4^+ (Guarino, 1997) de uma solução de acetato de amônio 3 M, em contato sob agitação por 12 horas, a dispersão foi centrifugada, a concentração de sódio no sobrenadante medida e a partir dela determinada a CTC da amostra.

- Troca com sódio: uma dispersão 4% em massa de argila seca foi preparada e colocada em agitação por 20 minutos. Após esta etapa foram adicionadas 100 meq/100 g de argila seca de carbonato de sódio, a mistura foi então aquecida até a ebulição, sendo mantida a agitação; após, a dispersão foi agitada por mais 20 minutos para resfriamento, filtrada e seca em estufa a 60 °C por 24 h.

- Troca com amônio: com a argila seca foi feita uma nova dispersão de 2,5 g da argila sódica seca em 100 mL de acetato de amônio 3 M, manteve-se sob agitação por 12 h e centrifugou-se para medida dos íons de sódio no sobrenadante por absorção atômica. A Tabela A1 apresenta os valores de cada leitura para as duas amostras de argila.

Tabela A1 - Leituras da concentração de íons sódio das soluções de troca catiônica com amônio.

Amostra VL	Concentração (ppm)	Amostra BOFE	Concentração (ppm)
1	0,50	1	0,49
2	0,50	2	0,56
3	0,51	3	0,56
Média VL	0,503	Média BOFE	0,537

As concentrações de sódio obtidas são multiplicadas por 1000, devido à diluição realizada para leitura na faixa do equipamento. Com isso, calculam-se os miligramas de sódio trocados por grama de argila considerando os 100 mL de solução de acetato e os 2,5 g de argila utilizados no ensaio.

$$\text{Argila VERDE-LODO} \quad \frac{503 \text{ mg Na}^+}{L \text{ de solução}} \cdot \frac{0,1 L}{2,5 \text{ g de argila}} = \frac{20,12 \text{ mg Na}^+}{g \text{ de argila}}$$

Passando para equivalentes-grama:

$$1 \text{ eq} \text{ ----- } 23 \text{ g Na}^+$$

$$x? \text{ ----- } 20,12 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}^+$$

$$x = 0,875 \text{ meq/ g de argila} = 87,5 \text{ meq/ 100 g de argila}$$

$$\text{Argila BOFE} \quad \frac{537 \text{ mg Na}^+}{L \text{ de solução}} \cdot \frac{0,1 L}{2,5 \text{ g de argila}} = \frac{21,48 \text{ mg Na}^+}{g \text{ de argila}}$$

Passando para equivalentes-grama:

$$1 \text{ eq} \text{ ----- } 23 \text{ g Na}^+$$

$$x? \text{ ----- } 21,48 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}^+$$

$$x = 0,934 \text{ meq/ g de argila} = 93,4 \text{ meq/ 100 g de argila}$$