

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

PAULO HENRIQUE SOUSA

Adsorção de solventes orgânicos em argilas organofílicas

São Paulo

2019

PAULO HENRIQUE SOUSA

Adsorção de solventes orgânicos em argilas organofílicas

Versão Original

Trabalho de formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Bacharel em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco R. Valenzuela Diaz

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-publicação

Sousa, Paulo Henrique

Adsorção de solventes orgânicos em argilas organofílicas / P. H. Sousa --

São Paulo, 2019.

52 f.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Argila 2.Bentonita 3.Organofiliação 4.Adsorção 5.Solvente I.Universidade
de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais II.t.

RESUMO

SOUSA, P.H. **Adsorção de solventes orgânicos em argila organofílica.** 2019. 61p. Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

A contaminação de águas e solos por derivados de petróleo é um problema ambiental que envolve uma série de gastos, por isso, processos de remediação têm sido estudados. Argilas organofílicas são sorventes sintéticos empregados em processos de remoção de contaminantes derivados de petróleo como óleos, graxas, compostos benzênicos, tolueno, o-, m- e p- xileno, óleo diesel e etc. Neste trabalho, realizou-se a organofilização de duas bentonitas sódicas por troca catiônica utilizando três surfactantes comerciais Sunquart, Arquad e Armosoft. Essas argilas foram submetidas a ensaios de inchamento para verificar sua eficácia para a sorção de solventes orgânicos como óleo diesel, gasolina, querosene, tolueno e xileno. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Pelas curvas de DRX observou-se que houve deslocamento do pico basal da argila, indicando que o processo de organofilização foi bem-sucedido. As curvas de FTIR indicaram a presença dos sais quaternários em todas as argilas organofilizadas. E, o sal quaternário de amônio Armosoft apresentou melhores propriedades de sorção em todos os solventes orgânicos testados, em relação aos outros dois sais testados.

Palavras chave: Contaminação. Petróleo. Argilas. Organofilização. Surfactante.

ABSTRACT

SOUSA, P.H. **Adsorption of organic solvents on organoclays.** 2019. 61p. Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

Water and soil oil contamination are an environmental problem that involves a series of expenses. Therefore, remediation processes have been studied. Organoclays are synthetic sorbents applied in removal processes of oil contaminants like greases, benzenes, toluene, o-, m-, p- xylenes, diesel etc. At this work, two sodic bentonites were organophylised through cation-exchange process using three different commercial surfactants Sunquart, Arquad and Armosoft. Those organoclays were submitted to swelling tests to verify their efficiency to adsorb organic solvents such as diesel, gasoline, kerosene, toluene and xylene. The samples were characterized through X-Ray Diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The XRD curves showed the basal peak shift, indicating that organophylisation process succeeded. The FTIR results indicated the quaternary ammonium salts among all samples. The Armosoft salt presented higher sorption properties than the other two organic salts tested.

Palavras chave: Contamination. Oil. Clays. Organophylisation. Surfactant.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1 Argilas e bentonitas	13
2.1.1 Argilominerais e esmectitas.....	13
2.1.2 Cátons trocáveis e esmectitas sódicas	15
2.2 Organofilização de argilas	16
2.2.1 Organofilização por troca catiônica	17
2.3 Sais quaternários de amônio	19
2.4 Águas contaminadas com derivados de petróleo.....	20
2.5 Argilas organofílicas aplicadas em remoção de poluentes	21
2.6 Adsorção de contaminantes em argilas organofílicas.....	23
3 OBJETIVO.....	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 Materiais utilizados.....	26
4.1.1 Argilas.....	26
4.1.2 Sais empregados na dispersão	26
4.1.3 Solventes.....	27
4.2 Preparação das amostras	27
4.2.1 Determinação das quantidades de argila, Na_2CO_3 e QUAT	27
4.2.2 Organofilização.....	29
4.2.3 Filtragem da dispersão	29
4.2.4 Secagem e moagem	29
4.3 Métodos de caracterização.....	30
4.3.1 Difratogramas de raios-x (DRX)	30
4.3.2 Ensaio de Inchamento	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31

5.1 Resultados DRX	32
5.2 Resultados FTIR	34
5.3 Resultados MEV	37
5.4 Resultados dos ensaios de inchamento	39
5.5 Discussão dos resultados experimentais	45
6 CONCLUSÕES	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

Segundo Wang, Fingas e Page (1999, p. 370) petróleo é uma mistura complexa de diferentes compostos orgânicos resultantes da transformação de matérias orgânica em diferentes condições geológicas durante longos períodos de tempo. Petróleo bruto contém, simplificadamente, carbono e hidrogênio, que variam e formam desde hidrocarbonetos gasosos à resíduos de maior massa molar. Adicionalmente, pode haver traços de enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais pesados como níquel, vanádio e ferro em petróleo. Como consequência do progresso econômico e crescentes demandas energéticas, o petróleo se tornou um recurso responsável por grandes impactos ambientais devido às contaminações, por exemplo, causadas por acidentes.

Uma série de acidentes marítimos promoveram a liberação de derivados de petróleo causando sérios impactos ao meio ambiente: o mais grave incidente foi no Golfo do México em 2010 pela British Petroleum (BP). Houve também o naufrágio do navio Torrey Cannon em 1967; a explosão na plataforma de petróleo de Santa Barbara em 1969 e outros incidentes no golfo do México entre 1970 e 1975 nas plataformas de perfuração.

Alguns anos depois, ocorreu o vazamento de Amoco Cadiz na França em 1978; o desastre de Piper Alfa no mar do norte nas proximidades da Escócia em 1988 e um incidente da Exxon Valdez em 1989 no Alasca cuja gravidade foi semelhante ao caso da BP. A guerra do golfo em 1991 também foi responsável por grandes contaminações e ocorreram outros desastres recentes, como os naufrágios de Erika na França em 1999 e Prestige na Espanha em 2002. Os navios comumente envolvidos em desastres ambientais são petroleiros, tanques ou transportadores de barris de petróleo (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012).

O petróleo detém dois principais grupos de poluentes: compostos orgânicos voláteis (COV) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) ambos tóxicos e cancerígenos. Ainda que os COVs evaporem muito rápido, HPAs se mantêm nas águas por muito tempo. O Conama, Conselho Nacional do Meio Ambiente, estabelece pela resolução 357 que a concentração em massa limite de benzeno, um representante entre os HPAs, em águas salgadas seja de 0,051 a 0,7 mg.L⁻¹ (UCHOA, 2019).

A lei estadual nº 13.577 de julho de 2009 em São Paulo, define em seu artigo 3º que áreas contaminadas contem quantidades ou concentração de substâncias e materiais que causam ou podem causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger.

A contaminação é um assunto ainda mais sensível porque pode acometer à água doce, que é um recurso estratégico, distribuído de forma desigual, cuja quantidade é limitada à 3% do total de água do planeta, sendo que 2,5% está congelado. O Brasil por sua vez, figura entre os dez países onde se encontram 60% das reservas e detém cerca de 10% dos poços que permitem a exploração destas águas, que são alternativas de baixo custo à outras fontes de água (SAVEH, 2016; FOGAÇA, 2015).

Fogaça (2015) aponta as dificuldades relativas às reservas subterrâneas de água porque, quando contaminadas, há uma quantidade limitada de contaminantes a serem imobilizados. E isto é ainda mais relevante quando se considera que estes reservatórios são de interesse industrial e agrícola além do consumo doméstico.

Sugimoto (2004) aponta o enfoque de cientistas para obtenção de soluções para a contaminação de solos e águas por derivados de petróleo, BTEX, isto é, benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-, m- e p- xileno que são componentes de combustíveis altamente prejudiciais à saúde humana, depressores do sistema nervoso central e carcinogênicos. Além disso, estes compostos apresentam riscos de combustão e explosão devido à sua inflamabilidade.

A CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, estabelece valores orientadores para contaminação de solo e águas no Estado de São Paulo. Isto é, teores de contaminantes que são valores referenciais de qualidade (VRQ) nos quais não há riscos significativos relativos às concentrações de substâncias contaminantes, valores de prevenção (VP) que correspondem a teores limítrofes destas substâncias sem riscos mapeados e valores de intervenção (VI) concentrações que compreendem riscos diretos e indiretos à saúde humana. A CETESB também estabelece a concentração máxima de contaminantes em águas subterrâneas (CETESB, 2016). A Tabela 1 apresenta estes índices relativos aos derivados de petróleo voláteis presentes em combustíveis, BTEX.

Tabela 1 - Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo 2016

Hidrocarboneto aromático volátil	Contaminação de solos					Contaminação em águas subterrâneas	
	VRQ (ppm)	VP (ppm)	VI (ppm)				
			Agrícola	Residencial	Industrial		
Benzeno	-	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^0$	$5,0 \cdot 10^0$	
Estireno	-	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$	$4,8 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10$	
Etilbenzeno	-	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^0$	$3,0 \cdot 10^2$	
Tolueno	-	$9,0 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^0$	$1,4 \cdot 10^1$	$8,0 \cdot 10^1$	$7,0 \cdot 10^2$	
Xilenos	-	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^0$	$1,9 \cdot 10^1$	$5,0 \cdot 10^2$	

Fonte: Cetesb, 2016

Como o transporte rodoviário possui um papel de alta relevância em nosso país, há uma grande quantidade de postos de combustível ao longo do território nacional. Estes postos estão sujeitos a acidentes ambientais resultantes de falhas construtivas em tanques e tubulações. Concomitantemente, há outros fatores de risco como pavimentação precária e falhas operacionais (FOGAÇA, 2015).

A contaminação de águas e solos é parte não só da distribuição de combustíveis, como também da extração e distribuição dos combustíveis em refinarias de petróleo, já que estes contextos estão sujeitos a acidentes de transporte e armazenamento impróprio (SANDRES, 2004).

Recentemente, o Brasil vive um drama quanto a contaminação da região costeira do Nordeste por derramamento de petróleo com responsáveis e nível de contaminação ainda indefinidos. Neste cenário, sabe-se que a contaminação da água com derivados de petróleo aromáticos, com o benzeno em teores acima dos estabelecidos pelo Conama impossibilitam o banho de mar e o consumo de peixes obtidos em atividades de pesca locais (UCHOA, 2019 e BETIM, 2019).

O contato do bioma com o óleo promove a morte de corais, mariscos e peixes por sufocamento e, como a decantação de óleo é expressiva, reduzir o impacto em corais é uma grande dificuldade. Os animais que ingerem as substâncias carcinogênicas inserem estes contaminantes na cadeia alimentar e promovem o processo de biomagnificação elevando os teores de contaminante conforme se sobe no nível trófico. O petróleo cru disperso nas águas do mar pode ser degradado por fatores naturais, como irradiação solar e biodegradação por bactérias, entretanto estes processos são extremamente lentos (UCHOA, 2019 e BETIM, 2019).

Dentre as contaminações de águas salgadas anuais, 48% são compostas por combustíveis e 29% por petróleo bruto. Os acidentes contabilizam somente 5% de todos os poluentes presentes nos oceanos e, de acordo com a agência espacial europeia, 45% das contaminações são resultantes de descartes operacionais em navios (BREKKE e SOLBERG, 2005).

Os derramamentos de óleo afetam negativamente o ecossistema marinho, prejudicando aves, crustáceos e moluscos. De forma contraditória, as medidas de contenção destes derramamentos podem aumentar o impacto nesses animais. Por isso, as medidas de contenção de impactos ambientais devem considerar a cinética de processos naturais resultantes do contato do óleo com corpos de água como espalhamento, dispersão, evaporação, emulsão, foto-oxidação, afundamento, ressurgimento, aglomeração e biodegradação (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012).

Dentre as técnicas mais utilizadas na remediação de vazamentos de óleo, são aplicadas queimas, barragens, técnicas de remoção superficial mecânica, dispersantes químicos e sorventes sintéticos. Os sorventes naturais tem se demonstrado como alternativas de menor impacto ambiental e custo, já que envolvem a reciclagem de como cascas de coco e banana e bagaços de milho e cana (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012).

Argilas organofílicas são sorventes sintéticos minerais utilizados em conjunto com outras medidas de descontaminação de águas, como carbono ativado particulado, aumentando sua eficácia, reduzindo custos de remediação e manutenção de sistemas de tratamento de água (CARMODY, FROST, *et al.*, 2007).

A organofilização de argilas é um processo de substituição de cátions sódio, que estão entre as camadas de argila, por compostos orgânicos obtendo-se argilas modificadas. Essas argilas podem ser aplicadas em tintas, lubrificantes, fluídos de perfuração, remediação de derramamentos de óleo e síntese de nano compósitos (MURRAY, 2006).

As argilas são uma matéria prima de abundância natural, quando modificadas apresentam alta afinidade por compostos orgânicos e possuem grande potencial de remoção de resíduos perigosos e contaminantes sólidos. Estes fatores justificam diversos estudos das argilas aplicadas em tratamento de águas contaminadas, revestimento de reservatórios de disposição de resíduos, tratamento de efluentes, sistemas de derramamento controlado, tanques de óleo ou gasolina e em revestimento de aterros (SOUSA, BARBOSA e RODRIGUES, 2008).

2 REVISÃO DA LITERATURA

A fim de fornecer uma base de conhecimento necessária para o entendimento dos resultados experimentais e formulação de conclusões, esta revisão de literatura, apresenta conceitos fundamentais a respeito de argilas e sua organofilização, adsorção de solventes orgânicos e aplicações de argilas na descontaminação de solos e águas. Além disso, são apresentados resultados experimentais que corroboram para a análise das técnicas de caracterização empregadas ao longo deste trabalho.

2.1 Argilas e bentonitas

Argilas não possuem consenso quanto a sua definição, possivelmente devido ao início recente de seus estudos em meados de 1930. Entretanto, é possível ressaltar o principal atributo destes materiais: argilas são formadas por partículas micro cristalinas de um grupo de minerais conhecidos como argilominerais (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006), estes podem estar associados a outros materiais como: matéria orgânica, sais solúveis, calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita, etc. (SOUZA-SANTOS, 1975). Dentre os diversos tipos de argilas, aquelas cujas propriedades são ditadas pelos argilominerais esmectíticos que as compõem são conhecidas como bentonitas (GRIM e GÜVEN, 1978), que contém diversos outros minerais acessórios como quartzo, cristobalita, feldspatos e zeólitas (PARK, 2016).

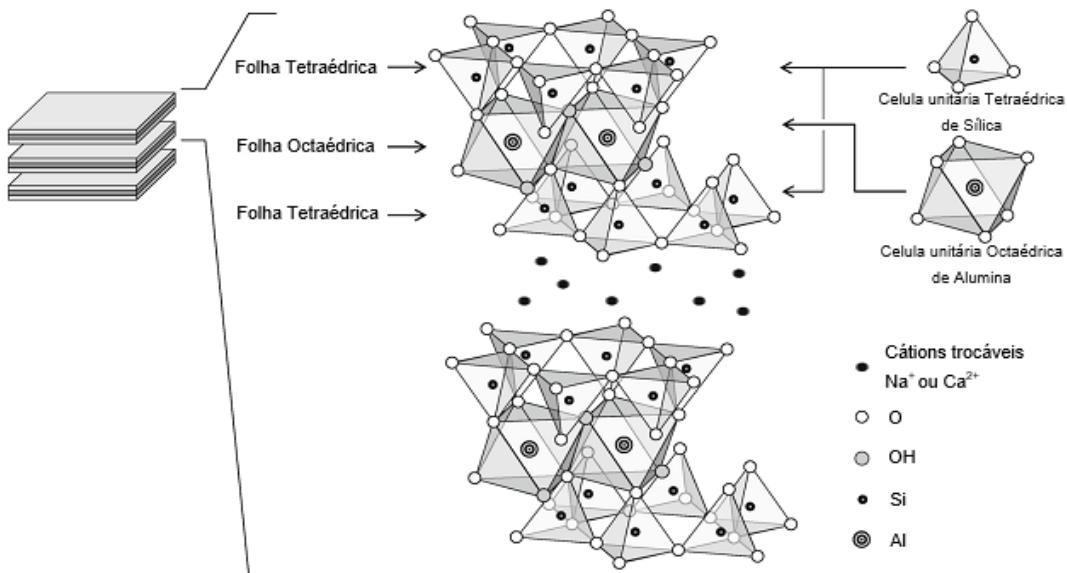
2.1.1 Argilominerais e esmectitas

Segundo a Association Internationale pour L'Estude des Argiles (AIPEA), argilominerais são uma classe de filossilicatos (isto é, silicatos em camadas) hidratados e são os microconstituíntes das argilas responsáveis pela plasticidade e endurecimento quando aquecidos ou desidratados (GUGGENHEIM e MARTIN, 1995). As camadas de filossilicatos são compostas por tetraedros ordenados de SiO_4 em forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes. O átomo metálico frequente é alumínio, embora possa haver outros elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e lítio (AIPEA, 1966).

Destacam-se as propriedades de adsorção das esmectitas entre os diversos filossilicatos, elevando seu valor em aplicações industriais (GOMES, 1986), estes argilominerais possuem capacidade de expansão de até 20 vezes seu volume inicial e capacidade de troca catiônica (CTC) entre 60 e 170 meq/100g (PORTO, 2002).

Um esquema básico da estrutura das esmectitas está representado na Figura 1, duas folhas de silicatos tetraédricos com uma folha central com octaedros de alumina, estrutura conhecida por camadas 2:1. Estas folhas são unidas entre si por oxigênios compartilhados.

Figura 1 - Esquema da estrutura cristalina dos argilominerais esmectíticos



Fonte: Park, et al., 2016. Tradução livre.

A região entre as camadas 2:1 é populada por cátions trocáveis, comumente sódio ou cálcio e também podem haver substituições isomórficas (até 15%) nas posições tetraédricas (silício substituído por ferro e alumínio) e nas posições octaédricas pode haver alumínio, ferro, magnésio entre outros, isolados ou combinados.

A configuração da célula unitária das esmectitas permite classificá-las em dois grupos: enquanto formas trioctaédricas possuem todas as posições octaédricas da célula unitária preenchidas; formas dioctaédricas possuem dois terços destas mesmas posições ocupadas.

Os sítios catiônicos populados são responsáveis por um desequilíbrio elétrico entre as camadas, uma deficiência média de 0,66 cátion monovalente por cela unitária e é compensada por cátions hidratados entre as camadas estruturais, sendo estes, principalmente, Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Al^{3+} , H_3O^+ e Fe^{3+} (RAIMUNDO, 2004).

A fórmula química das células unitárias de alguns argilominerais esmectíticos como montmorilonita (principal representante), nontronita, saponita e hectorita se encontram na Tabela 2, em que M^+ é a representação genérica de um cátion monovalente hidratado (ou não) localizado entre as camadas 2:1 que neutraliza o desequilíbrio de cargas. $0,33M^+$ é a capacidade de troca do argilomineral em equivalentes por peso-fórmula de metade da célula unitária.

Em geral, as argilas naturais não possuem características de um único argilomineral, consequentemente, o desequilíbrio de cargas da cela unitária pode variar e difere-se da cela teórica. Sendo assim, a capacidade de troca catiônica (CTC) é quantidade de cátions que podem ser captados em meio aquoso por unidade de massa de material e é importante para determinar as propriedades de uma argila/argilomineral em dispersão.

Tabela 2 - Fórmulas da metade da cela unitária dos argilominerais esmectíticos

Configuração da camada octaédrica	Argilomineral	Fórmula de metade da célula unitária
Diocetaédrica	Nontronita	$0,33M^+Fe_2(Si_{3,36}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
	Montmorilonita	$0,33M^+(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
Trioctaédrica	Saponita	$0,33M^+Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
	Hectorita	$0,33M^+(Mg,Li)_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$

Fonte: Souza Santos, 1975.

2.1.2 Cátions trocáveis e esmectitas sódicas

Argilas com alto grau de inchamento em água são sódicas ou o cátion trocável predominante é Li^+ (hectorita). Por outro lado, argilas policatiônicas ou cálcicas não desfolham em dispersão, precipitando rapidamente e por isso não incham em meio aquoso.

Argilas esmectíticas sódicas apresentam um caráter de gel tixotrópico em dispersões aquosas a baixas concentrações de argila e seu inchamento está relacionado a capacidade de adsorção de água por parte dos cátions trocáveis entre as camadas 2:1. Quando expostas à atmosfera podem adsorver água em quantidade correspondente a uma camada molecular de água no entorno de cada partícula. Já em meio aquoso, a argila adsorve indefinidamente água até um volume limitado ou quantidade de água limitada. Isto porque, neste processo, há o desfolhamento das partículas, garantindo a exposição de mais cátions trocáveis às moléculas de água (SOUZA-SANTOS, 1975b).

O desfolhamento é resultado da solvatação dos cátions trocáveis, que é suficiente para separar as camadas 2:1. Com isso, há um acúmulo de partículas com elevada razão de aspecto,

que em repouso formam estruturas do tipo “castelo de cartas” garantindo alta rigidez e viscosidade em baixas tensões. Entretanto, com uma determinada agitação ou tensão, há a perda desta configuração e a viscosidade cai consideravelmente. (RAIMUNDO, 2004)

Embora as argilas cálcicas e policatiônicas não apresentem elevado inchamento, foram desenvolvidos processos de trocas catiônicas utilizando barrilha (carbonato de sódio), que são amplamente utilizados no beneficiamento de bentonitas cálcicas ou policatiônicas conferindo-as propriedades próximas ou idênticas às bentonitas naturalmente sódicas (TOMIO, 1999) e isto é particularmente interessante ao Brasil, que não detém reservas de argilas naturalmente sódicas.

Dentre as diversas aplicações das bentonitas, há processos de organofilização de bentonitas sódicas (submetendo-as a trocas catiônicas com íons quaternários de amônio, com radicais de doze ou mais carbonos) conferindo caráter organofílico e possibilidade de inchamento em solventes orgânicos (FRANCO, 2003).

2.2 Organofilização de argilas

Conforme Paiva, Morales e Valenzuela-Díaz (2008), argilas modificadas são aplicadas em diversas condições, alguns exemplos são: adsorção de poluentes, agentes de controle reológico, tintas, cosméticos, verniz refratário, fluídos tixotrópicos, porém destaca-se sua ampla utilização e importância na preparação de nanocompósitos poliméricos, que correspondem a 70% da demanda por este tipo de material (MARKARIAN, 2005). Além disso, dentre as diversas propostas de compostos argila/material orgânico, a maior variedade de complexos que possuem valor industrial são esmectitas organofilizadas com sais quaternários de amônio (QUATs).

O comportamento destas argilas organofilizadas em dispersão, segundo Jordan (1949) depende de três fatores principais: a extensão da superfície coberta com matéria orgânica, a saturação da CTC do argilomineral com cátions orgânicos e a natureza do solvente orgânico. Na revisão de Paiva et al. (2008), destaca-se a utilização de montmorilonita em organofilização dentre as esmectitas, devido às elevadas propriedades de CTC, inchamento, adsorção, elevada razão de aspecto e superfície específica.

A organofilização das argilas varia de acordo com as interações que podem se dar entre a esmectita e o composto orgânico. Isto é, compostos neutros podem formar complexos com os cátions trocáveis devido às interações químicas, como ligações de hidrogênio, interação íon-dipolo, reações ácido base, transferência de cargas, forças de van der Waals e etc. Dentre as metodologias de organofilização, os métodos mais comuns são de troca catiônica ou reação em

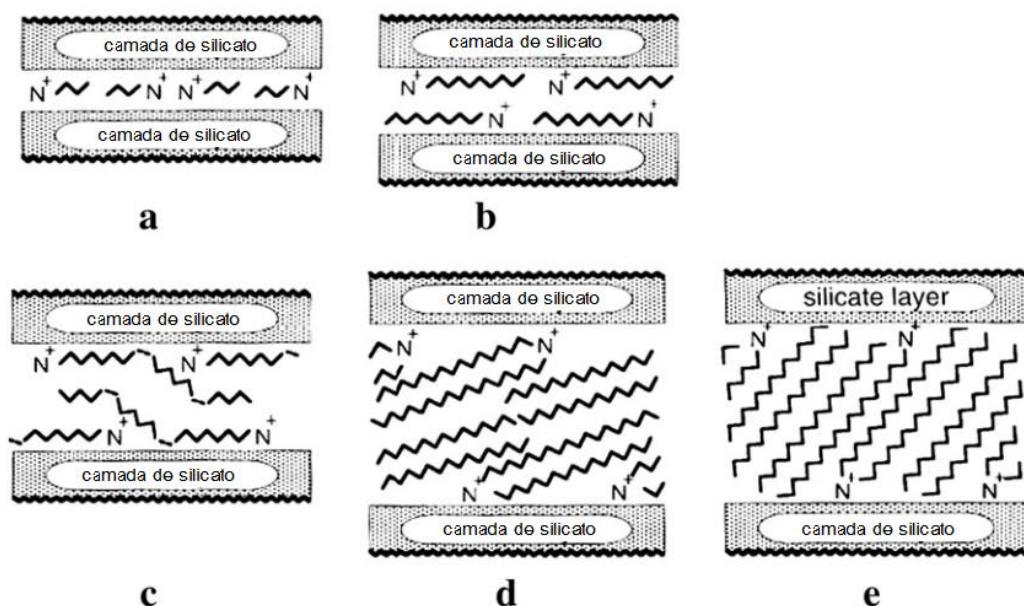
estado sólido para compostos polares como os QUATs (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008).

Na organofilização por reação em estado sólido não são utilizados solventes orgânicos no processo e por isso, trata-se de um processo de menor impacto ambiental que viabiliza a produção em larga escala, entretanto, a saturação da CTC é menor que o processo em via úmida (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008).

2.2.1 Organofilização por troca catiônica

Como foi abordado em 2.1.3, a carga entre camadas 2:1 e o comprimento do cátion quaternário de amônio influencia sua disposição entre camadas da argila organofertilizada. A Figura 2 ilustra as diferentes conformações dos cátions orgânicos entre camadas.

Figura 2 - Orientação dos QUATs entre camadas de silicato. (a) monocamada; (b) bicamada; (c) camadas pseudotrimoleculares; (d,e) estruturas parafínicas com diferentes ângulos de conformação das cadeias alquila.



Fonte: Bergaya, Theng e Lagaly (2006). Tradução livre.

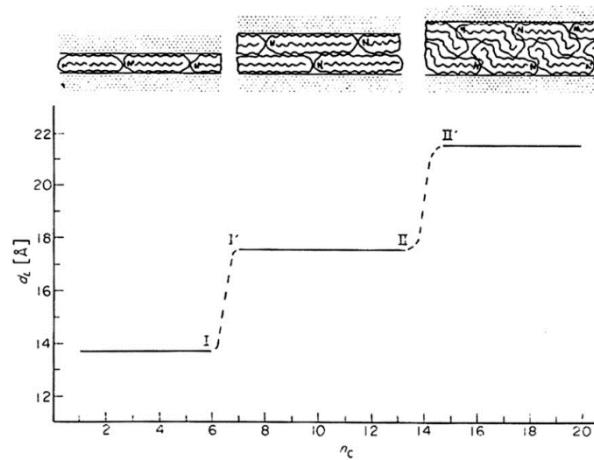
O espaçamento entre camadas (espaçamento basal d_{001}) é dependente da conformação dos QUATs entre camadas, assim como do comprimento das cadeias orgânicas. A Figura 3 ilustra de acordo com o número de carbonos (n_c) como a cadeia pode assumir estruturas de monocamada, bicamada e pseudotrimolecular.

Paiva, Morales e Valenzuela-Díaz (2008) evidenciam modelos propostos por diferentes trabalhos quanto à disposição das cadeias orgânicas entre camadas. Lagaly e Weiss (1969) constataram que o aumento no espaçamento basal para maiores cadeias carbônicas varia com a densidade de cargas. Lagaly (1986) identificou que estruturas parafínicas são favorecidas em relação às camadas pseudotrimoleculares, porque estas permitem uma melhor conformação de

cargas dos grupos amônio em relação aos oxigênios superficiais. Lagaly, Gonzalez e Weiss (1976) descreveram a microestrutura das cadeias orgânicas por um modelo híbrido (amorfo-semicristalino), no qual regiões amorfas possuem um empacotamento de 10 a 20% menos denso.

Vaia, Teukolsky e Giannelis (1994) verificaram que quanto maior o tamanho das cadeias carbônicas, maior é a ordenação da estrutura, semelhante a um sólido. Além disso, quanto menores as cadeias orgânicas ou maior a temperatura do sistema, a desordem é maior. Isto é, a estrutura entre camadas é semelhante a um líquido, onde há uma maior razão de disposição gauche/trans dos isômeros.

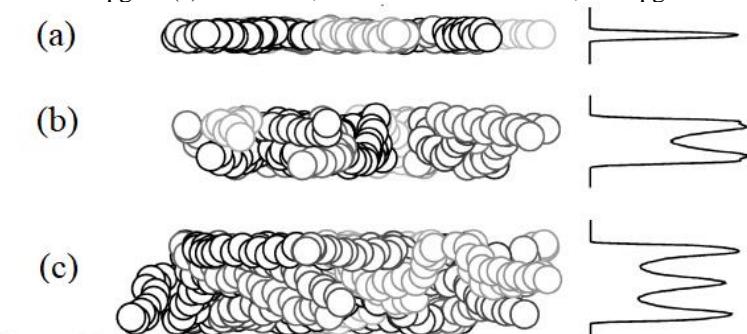
Figura 3 - Espaço basal de argilas organofertilizadas com QUATs de acordo com o número de carbonos (n_c). Até I, monocamadas, entre I' e II, bicamadas e após II' há camadas pseudotrimoleculares.



Fonte: Lagaly, Gonzalez e Weiss (1976).

Já em modelo molecular por Hackett, Manias e Giannelis (1998), o espaçamento basal em monocamada estável, bicamada e camada pseudotrimolecular apresentou dimensões de 1,32 nm, 1,80 nm e 2,27 nm respectivamente. Nestes arranjos, os cátions apresentam um caráter desordenado semelhante a um líquido que não se mantém em apenas uma camada. Além disso, em bicamadas, metade dos grupos CH₂ se mantiveram em oposição ao grupo amônio, enquanto nos modelos de três camadas, CH₂ se posicionou majoritariamente na região central e em todos os modelos as cadeias se entrelaçaram. A Figura 4 ilustra estas características, e acrescenta o aspecto dos picos em ensaios de difração, em conformações bicamada e pseudotrimoleculares, há picos mais largos, indicando a presença de cadeias em múltiplas camadas.

Figura 4 - Modelo molecular da disposição de surfactante (QUAT) intercalado em argilas com diferentes CTC (a) monocamada, 9 carbonos e CTC = 0,9 meq.g⁻¹; (b) bicamada, 11 carbonos e CTC = 1,0 meq.g⁻¹ e (c) tricamada, 19 carbonos e CTC = 1,5 meq.g⁻¹.



Fonte: Hackett, Manias e Giannelis, 1998.

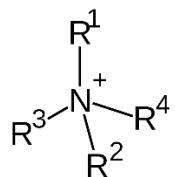
2.3 Sais quaternários de amônio

Compostos quaternários de amônio são surfactantes catiônicos com alto poder de eliminação de microrganismos e por isso são utilizados e estudados em aplicações farmacêuticas e alimentícias como desinfetantes e sanitizantes (NGUYEN, FÖRSTER e ADASKAVEG, 2017).

Sais quaternários de amônio são obtidos a partir da reação de Menshutkin, convertendo aminas terciárias em quaternárias ou então através da alquilação exaustiva de amônia ou aminas utilizando bases fortes não nucleofílicas (SMITH e MARCH, 2001). Íons quaternários de amônio são preferíveis na organofilização a primários, secundários ou terciários porque não há a hidrólise em equilíbrio de RN⁺/RN, a dessorção de amina é menor e, como há mais uma substituição, a densidade do composto é menor (FAVRE e LAGALY, 1991).

Estes sais após a troca catiônica, são os provedores dos cátions quaternários de amônio (QUAT) e são os compostos mais utilizados em processos de organofilização (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008), entre os QUATs, os mais aplicados são trimethylphenylammonium (TMPA) e trimethylammonium (TMA). A Figura 5 ilustra genericamente estes tipos de composto.

Figura 5 - Cátion quaternário de amônio. R¹, R², R³ e R⁴ são alquilas ou arilas e podem ser iguais entre si, conectados ou diferentes.



Fonte: ChemSketch

2.4 Águas contaminadas com derivados de petróleo

Os principais tipos de derivados de petróleo contaminantes de água, segundo a Agência de Proteção Ambiental Escocesa (SEPA) são diesel, óleo utilizado em sistemas de aquecimento, rejeitos e, em menor frequência, petróleo bruto (WANG, 2016). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, dentre os 40 contaminantes orgânicos mais frequentes, benzeno, tolueno, etil-benzeno, o-, m- e p-xileno (BTEX) figuram entre os dez com maior número de ocorrências.

É comum às operações industriais, no tratamento de água potável e em águas residuais a presença de óleos, graxas, solventes orgânicos em emulsão e ácido húmico. O ácido húmico em particular é uma substância comum ao solo e carvão, resultante da biodegradação da matéria orgânica e, quando clorado (em tratamento de água) pode promover uma liberação de trialometanos em água, substância carcinogênica (BEALL, 2003). Portanto, é fundamental a aplicação de métodos de descontaminação da água nestes cenários.

Além disso, “água produzida”, o subproduto da extração de petróleo e gás natural contém uma série de poluentes orgânicos e inorgânicos que podem promover consequências ambientais. Por isso, a água produzida é um fator de alto impacto econômico na indústria petrolífera, uma vez que, é mandatória a redução do teor de contaminantes na água antes de seu retorno ao meio ambiente. Na extração de petróleo, a quantidade de água de rejeito liberada aumenta conforme se explora um determinado poço. Em média, cada barril de petróleo corresponde de 3 a 5 barris de água produzida implicando em custos crescentes com a descontaminação de rejeitos (ALBATRNI, QIBLAWNEY, *et al.*, 2019).

Dentre os governos, cada país estabelece um teor máximo ou médio de óleo no retorno da água ao meio ambiente. Por exemplo, o Reino Unido e Austrália estabelecem um limite de 30mg.L⁻¹, EUA, 29mg.L⁻¹ e limite diário de 42mg.L⁻¹, enquanto no oriente médio o limite é de 10mg.L⁻¹ (ALBATRNI, QIBLAWEY, *et al.*, 2019).

Fora estes cenários controlados, há a liberação de óleo em acidentes, como o derramamento de óleo pela British Petroleum (BP) em 2010 no Golfo do México, onde o derramamento se estendeu por três meses, e houve a liberação de 5 milhões de barris de óleo bruto (~160 L cada) (ROBERTSON e KRAUSS, 2010).

Devido às restrições estabelecidas, o tratamento da água tem se tornado dispendioso e por isso diversas técnicas têm sido estudadas, como membranas de filtração e técnicas de adsorção em busca de métodos eficientes de menor custo. A adsorção por sua vez, já é amplamente utilizado antes da etapa de polimento no tratamento da água (ALBATRNI, QIBLAWEY, *et al.*, 2019).

Após a liberação dos contaminantes, os derivados de petróleo passam por uma série de transformações e são detectáveis sob cinco formas distintas que constituem também desafios para garantir uma alta eficiência de remoção (ALTHER, 1995):

- a) óleo e graxa livres são manchas que emergem à superfície rapidamente quando não há agitação no meio;
- b) óleo emulsificado mecanicamente são gotículas de óleo que variam de micrômetros a milímetros estáveis eletrostaticamente sem surfactantes;
- c) emulsões estabilizadas quimicamente são encontradas quando surfactantes promovem estabilidade a interface óleo-água;
- d) óleo disperso ou emulsificado quimicamente são gotículas de até 5 µm de óleo, benzeno e fenóis;
- e) sólidos imbebidos em óleo resultantes da adesão de óleo a sedimentos e outros materiais particulados em água.

2.5 Argilas organofílicas aplicadas em remoção de poluentes

Os cátions quaternários de amônio usados na organofilização das bentonitas não são tóxicos, porém podem ser considerados contaminantes caso haja sua liberação ao longo do tempo (LO, RAYMOND e LEE, 1997). Apesar deste efeito adverso, argilas organofílicas são comprovadamente eficazes para a adsorção de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos

(WEFER-ROEHL e CZURDA, 1997) e são utilizadas na remediação de contaminações e tratamento de água potável.

Estes materiais tem sido utilizados em membranas, resinas, osmose reversa, ultrafiltração para potencializar sua capacidade de descontaminação da água prevenindo que estes equipamentos e agentes tenham seus poros obstruídos ou eficácia reduzida assim como no tratamento de água em processo de polimento após a remoção de óleo em processos como flotação por ar dissolvido (ALTHER, 1996).

No universo de adsorventes para remoção de hidrocarbonetos em água, os principais critérios são capacidade de adsorção, taxa de adsorção, reciclagem, alta porosidade, custo e superfície hidrófoba (KAYVANI, MCKAY, *et al.*, 2016). Dentre os diversos materiais utilizados para descontaminação, o carbono ativado é frequentemente utilizado para remoção de derivados de petróleo, graças às suas propriedades excepcionais, entretanto, sua aplicação envolve elevados custos de produção e recuperação (ALI e GUPTA, 2007), excetuando origem agrícola (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012).

Diante deste cenário, a aplicação de argilas organofílicas é interessante devido a uma eficácia até 7 vezes maior que o carbono ativado (ADEBAJO, FROST, *et al.*, 2003), ambos podem ser utilizados em conjunto, aumentando a eficácia de remoção de contaminantes. As argilas organofílicas são capazes de adsorver traços de combustível (1 ppm) e qualquer tipo de derivado de petróleo (ALTHER, 2002), e em estudo, a capacidade de adsorção é de até 7 vezes sua massa (BEALL, 2003).

Mesmo assim, agentes de descontaminação mineral possuem fragilidades. As argilas organofílicas podem contaminar leitos do mar, prejudicar habitats aquáticos, liberar uma parte dos contaminantes durante a decantação devido a uma capacidade limitada de retenção, possuem preços relativamente maiores que remediadores orgânicos, não são biodegradáveis, e são mais densos, implicando em maiores custos logísticos (AL-MAJED, ADEBAYO e HOSSAIN, 2012).

Apesar disso, as argilas organofílicas foram classificadas dentre uma série de métodos de remediação e descontaminação como solventes, materiais orgânicos naturais, compostos sintéticos como o método mais eficiente em águas contaminadas com elevados teores de óleo e graxa (CARMODY, FROST, *et al.*, 2007) e também são eficazes para remoção de metais pesados como chumbo, zinco, cobre e níquel (ALTHER, 1996).

2.6 Adsorção de contaminantes em argilas organofílicas

Em um estudo de bentonitas de Wyoming sódicas (SWy) organofilizadas com os cátions quaternários de amônio, tri-metil-fenil-amônio (TMPA), tri-metil-fenil-amônio adamantano (Adam), hexadecil-tri-metil-amônio (HDTMA) quanto sua adsorção em benzeno, tolueno, etil-benzeno, o-, m-, p-xileno (BTEX) demonstrou-se que os cátions de menor comprimento da cadeia molecular promovem uma maior retenção de hidrocarbonetos, portanto TMPA > Adam > HDTMA (SHARMASARKAR, JAYNES e VANCE, 2000).

Carmody, Frost, Xi, et al. (2007) obtiveram resultados complementares quanto as características das SWy organofilizadas com outros QUATs no que tange as características dos radicais substituintes do amônio. Foram organofilizadas SWy e uma bentonita sódica australiana com brometo de octadecil-tri-metil-amônio (ODTMA), brometo de dodecil-di-metil-amônio (DDDMA) e um cloreto de amônio di-hidrogenado de sebo (tallow). Argilas organofilizadas com DDMA e tallow em proporção estequiométrica a CTC da bentonita utilizada promoveram uma maior retenção em massa de óleo diesel, óleo de motor e óleo hidráulico que ODTMA. Os QUATs que promoveram maior adsorção possuem duas cadeias C₁₈ enquanto ODTMA possui apenas uma. As argilas organofilizadas se demonstraram superiores aos sorventes utilizados como referência para óleo e graxa.

Alther (1995) e Moazed e Viraraghavan (2005) comprovaram a eficácia da remoção de óleo em águas com teores elevados de óleo, graxa e derivados de petróleo em bateladas adicionando argila organofílica. Isto porque há uma necessidade agitação e um período para que se atinja o equilíbrio do sistema, situação na qual as argilas organofilizadas apresentam sua maior eficiência de retenção, já que a isoterma de adsorção atinge um nível de menor inclinação da curva côncava crescente. Nos estudos, águas pré-tratadas com sorventes apresentaram uma emulsão estável e um menor potencial de adsorção dos contaminantes pelas argilas organofilizadas, demandando uma adição excessiva de argila com o intuito de atingir níveis altos de remoção (acima de 95%) tornando-se um impeditivo.

Jaynes e Vance (1996) verificaram a eficácia da adsorção de argilas organofílicas para contaminações com gasolina, isto porque boa parte das análises avaliam contaminantes orgânicos e BTEX isoladamente, porém a gasolina compreende estes contaminantes em diferentes proporções misturados. Os pesquisadores demonstraram que além do mecanismo de particionamento, desde que os QUATs possuam cadeias de 12 ou mais carbonos, a sorção dos solventes orgânicos é maior quando em mistura. Fora isso, sob a presença de óleo insolúvel, a capacidade de adsorção de contaminantes das argilas é ainda maior. Os autores propuseram que

houve um mecanismo de co-sorção que deve ter um limite, porém aumenta exponencialmente o coeficiente de adsorção da argila organofertilizadas.

Além disso, também foi verificado que há correlação positiva entre a capacidade de adsorção de BTEX com a CTC da argila (e sua respectiva saturação com QUAT), bem como na comparação entre sais quaternários equivalentes, de radicais cílicos ou lineares, ciclo-deciltrimetil-amônio (CDTMA) e DTMA. Constatou-se que há maior eficiência com cátions orgânicos de cadeias lineares. Em termos do comprimento da cadeia carbônica, a maior eficiência para retenção de etil-benzenos foi obtida com o maior cátion quaternário, di-octadecil-di-metil-amônio DODMA, entre HDTMA, DTMA, DODMA, DDDMA e CDTMA (JAYNES e VANCE, 1996).

Ramos Vianna (2005) em sua tese de doutorado agregou resultados de múltiplos autores quanto a contaminação de solos e águas subterrâneas, os principais contaminantes são compostos orgânicos não iônicos (NOCs) cuja sorção pode ser descrita por uma isoterma linear, o efeito térmico é baixo e múltiplos contaminantes não apresentam sorção competitiva. Como as argilas organofertilizadas aumentam a sorção dos NOCs, isto reduz a mobilidade dos contaminantes em aquíferos e solos contaminados e configura uma técnica para remediação in-situ com biodegradação posterior.

Ainda em sua tese, Ramos Vianna resumiu os efeitos da polaridade de um contaminante em potencial e sua curva de sorção, contribuindo para o entendimento da adsorção de contaminantes por argilas organofertilizadas com HDTMA. Em geral, há uma maior sorção quanto maior a polaridade do soluto, já que além do mecanismo de particionamento dos contaminantes apolares (sorção linear) há o mecanismo de solvatação. Adicionalmente, quanto maior o espaçamento basal da argila também há uma maior retenção de contaminante.

3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi obter argilas organofertilizadas utilizando 3 diferentes sais quaternários de amônio e duas argilas bentonitas sódicas, para avaliar a capacidade de sorção dessas argilas em solventes orgânicos.

Como objetivos específicos, são descritos:

1. Organofertilizar as argilas com os sais quaternários, utilizando o processo de troca catiônica;
2. Caracterizar as argilas obtidas pela técnica de DRX;
3. Caracterizar as argilas obtidas pela técnica de FTIR;
4. Caracterizar as argilas obtidas pela técnica de MEV;
5. Verificar a capacidade de inchamento das argilas em solventes orgânicos, a partir do teste de inchamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As argilas e sais empregados na preparação das amostras organofilizadas, bem como os solventes utilizados nos ensaios de inchamento estão discriminados na seção 4.1. Ademais, a metodologia empregada no processo de preparação das amostras é detalhada na seção 4.2 e as técnicas de caracterização do trabalho estão descritas na seção 4.3.

4.1 Materiais utilizados

As duas argilas foram organofilizadas com três diferentes sais quaternários de amônio, por isso, os materiais utilizados são especificados a seguir. Além disso, serão apresentados os diferentes solventes utilizados no ensaio de inchamento das argilas.

4.1.1 Argilas

As amostras foram preparadas com duas bentonitas sódicas (quatro amostras por argila): Cloisite® Na+one (CL) fornecida pela Southern Clay USA; argila Verde Lago (VL), Argentina, naturalmente sódica, em forma de pó proveniente da coleção de argilas do Laboratório de Argilas do PMT-EPUSP (LARG).

4.1.2 Sais empregados na dispersão

As argilas de 4.1.1 foram organofilizadas com três sais quaternários de amônio distintos (QUATs):

- a) Sunquart® CT 50 (Sun), cloreto de cetrimônio, fornecido pela Polytechno, 50% em volume;
- b) Armosoft® E (Arm), cloreto de di-alquil-di-metil-amônio, fornecido pela AkzoNobel, 75% ativo em etanol e água;
- c) Arquad® PC 2C-75 (Arq), cloreto de di-cocodimônio e álcool isopropílico, fornecido pela AkzoNobel, 75% ativo em álcool isopropílico.

A argila VL foi dispersa com a adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3) cuja massa molar é de 106 g.mol^{-1} anidro da F. Maia com pureza de 99,5%. A massa molar (M) destes compostos é de (a) $321,5 \text{ g.mol}^{-1}$, (b) 572 g.mol^{-1} e (c) $418,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

4.1.3 Solventes

Os testes de inchamento foram realizados em 6 solventes diferentes: água deionizada (H) e os seguintes solventes orgânicos:

- a) Gasolina aditivada, Shell (G);
- b) Diesel S500, Shell, cujo teor máximo de enxofre é 500 ppm (D);
- c) Querosene, Apache (Q);
- d) Tolueno, Química Moderna, GC mínimo de 99,5 % (T);
- e) Xileno, Química Moderna, GC mínimo de 98,5 % (X).

4.2 Preparação das amostras

A dispersão foi realizada em um litro de água para cada amostra de argila. Adotou-se a premissa que ambas as argilas possuíam 15% de umidade.

A preparação das amostras foi realizada em uma sequência de quatro etapas: (a) determinação das quantidades de argila, carbonato de sódio e volume de QUAT; (b) dispersão de argila em água e adição de QUAT (organofilização por troca catiônica via úmida); (c) filtragem a vácuo da dispersão e (d) secagem e moagem. Estas etapas encontram-se detalhadas a seguir.

4.2.1 Determinação das quantidades de argila, Na_2CO_3 e QUAT

A fim de dispersar 40 g de argila seca em um litro de água, a massa necessária de 47 g de argila úmida foi obtida com base na simples Equação 1 abaixo:

$$m_{\text{argila}}^{\text{solução}} = \frac{40\text{g}}{\text{teor de umidade}} \quad (1)$$

Além disso, adotou-se CTC de 100 meq por 100 g para ambas argilas. Consequentemente, a massa ou volume de sal adicionada (m) foi determinada com base nas Equações 2, 3 e 4 a seguir, nas quais: n é o número de mols de sal necessário para a troca catiônica de 40 g de argila; eq é a massa ou volume equivalente de sal, em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{ml} \cdot \text{mol}^{-1}$; M é a massa molar do sal; C é a molaridade da solução ou pureza do sal; Z é o coeficiente estequiométrico para um mol de cátions dissolvidos, onde aplicou-se 1 aos QUATs e 0,5 ao carbonato de sódio.

$$n_{sal} = 40g \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{100g} = 0,04 \text{ mol} \quad (2)$$

$$eq_{sal} = M \cdot C \cdot Z \quad (3)$$

$$m_{sal}^{solução} = eq_{sal} \cdot n_{sal} \quad (4)$$

Portanto, a dispersão de 47 g de VL e CL foi realizada em 1 litro de água deionizada (H) com um dos sais nos seguintes volumes 25,7 ml de Sun, 30,5 ml de Arm, 22,3 ml de Arq. Acrescentou-se 2,1 g de carbonato de sódio a todas as amostras preparadas com VL a fim de maximizar sua característica sódica.

4.2.2 Organofilização

Primeiramente, cada argila é adicionada paulatinamente à água em um bêquer de 1 litro em agitador mecânico à 1.500 rpm para evitar aglomerações. Uma vez completa a adição de argila, a mistura permanece sob agitação por 20 min para homogeneização. A argila VL, após este intervalo, é agitada por 20 min com carbonato de sódio.

A seguir, a mistura de argila e água é agitada em alta potência durante 5 minutos à 14.000 rpm. Finalmente, adiciona-se sal quaternário de amônio à mistura e a dispersão permanece em agitação por 30 minutos à 1.500 rpm.

Quando completo o processo de dispersão, os bêqueres são selados com filme de polipropileno e papel alumínio e mantidos em repouso por 24 horas para realizar-se a filtragem.

4.2.3 Filtragem da dispersão

As amostras foram filtradas à vácuo em Kitasato e funil de Büchner com 3 litros de água desionizada adicional pelo tempo que fosse necessário para a filtragem deste volume de água.

4.2.4 Secagem e moagem

A amostra de argila foi seca em estufa a 60°C por uma semana e desagregada manualmente em almofariz até passagem completa em peneira 200 mesh (ASTM).

4.3 Métodos de caracterização

As amostras foram caracterizadas individualmente por ensaios de Difração de Raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Empregou-se um ensaio de inchamento para evidenciar a capacidade de adsorção de solventes orgânicos descritos em 4.1 nas argilas organofertilizadas.

4.3.1 Difratogramas de raios-x (DRX)

Utilizou-se o equipamento modelo MiniFlex600 com radiação K_{α}^{Cu} da marca Rigaku, cujo tubo de operou a 30 kV e 10 mA. As amostras foram analisadas na faixa de 2Θ entre 2 e 75° a uma taxa de 2°/min.

4.3.2 Ensaio de Inchamento

O ensaio de inchamento realizado foi uma adaptação orientada por Valenzuela-Díaz em relação a norma ASTM D 5890 – 19 *Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners*. Isto é, 50 ml dos solventes orgânicos apresentados em 4.1.3 foram dispostos em provetas de 100 ml graduadas e pulverizou-se sequencialmente mínimas quantidades de argila organofertilizada, permitindo sua decantação, até uma massa total de 1 g. Utilizando H como solvente, foi utilizado 100 ml de água e adicionou-se 2 g de amostra.

As provetas foram mantidas vedadas com papel alumínio em repouso por 24 horas, tomando-se então nota do volume de amostra inchada. A seguir, agitou-se manualmente a proveta até que houvesse uma dispersão completa momentânea e o sistema foi mantido em repouso por mais 24 horas, observou-se então o volume de argila inchada após agitação transcorridas 48 horas do início do ensaio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados primeiramente os resultados dos ensaios de Difração de Raios X que demonstram o aumento do espaçamento basal (d_{001}) obtido através da lei de Bragg, equação 5 abaixo. A diferença no espaçamento basal foi constatada após a organofilização das esmectitas e permite inferir a disposição dos QUATs entre camadas de montmorilonita, conforme referências da literatura. Além disso, determinados picos basais, permitem estimar os argilominerais acessórios presentes nas amostras de argila.

$$d_{001} = \frac{\lambda_{Cu}}{2 \cdot \sin\theta} \quad (5)$$

Os ensaios de Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permitem atestar a presença de ligações orgânicas e bandas típicas de estiramento das argilas organofertilizadas. Como análise adicional, são apresentadas figuras relativas às microscopias eletrônicas de varredura (MEV) observando a morfologia das argilas naturais e organofertilizadas.

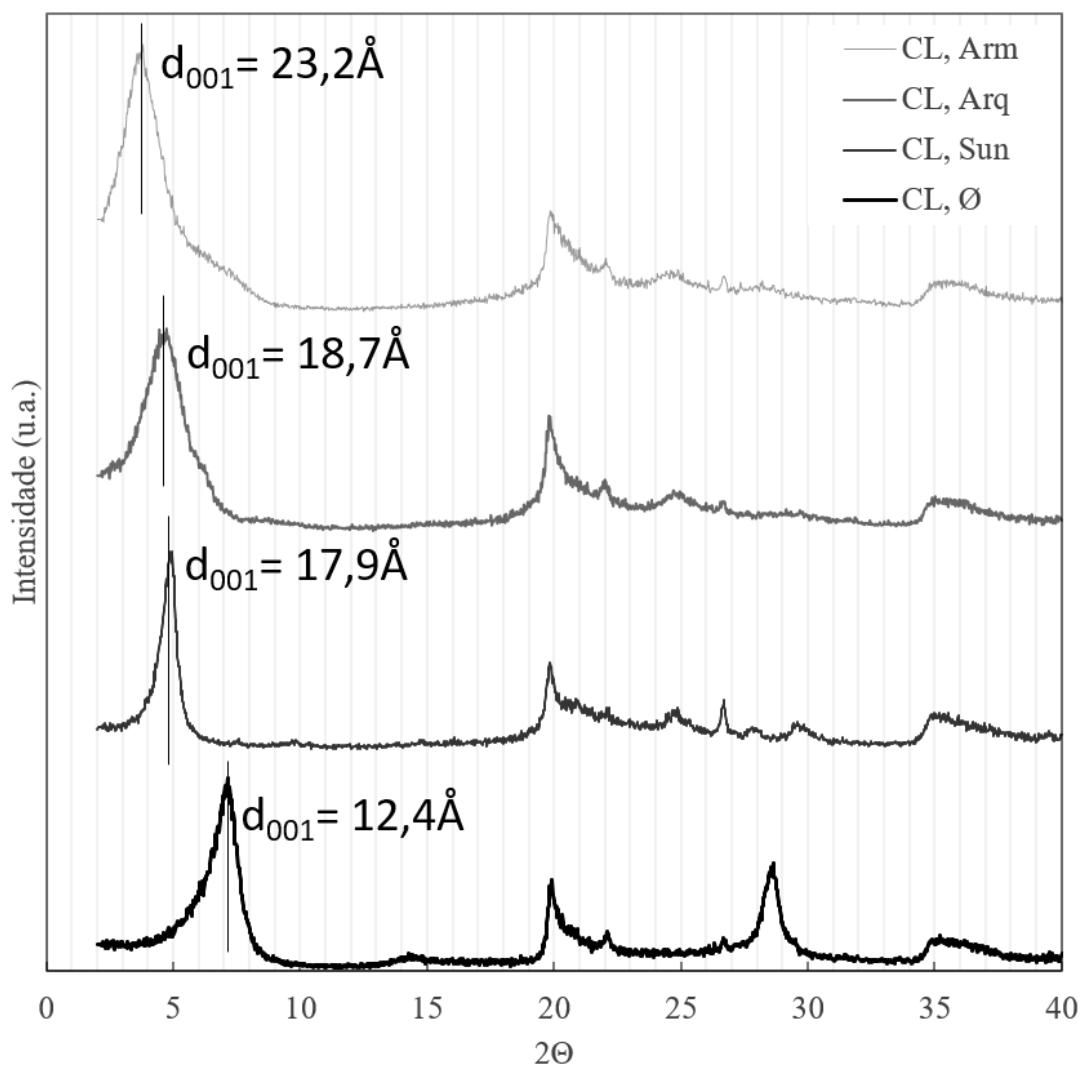
Finalmente, são apresentados os resultados dos ensaios de inchamentos das argilas que indicam de forma prática a capacidade de uma argila inchar em solventes.

Posteriormente aos resultados dos ensaios de caracterização das amostras, há as seções em que são realizadas a discussão acerca das evidências experimentais.

5.1 Resultados DRX

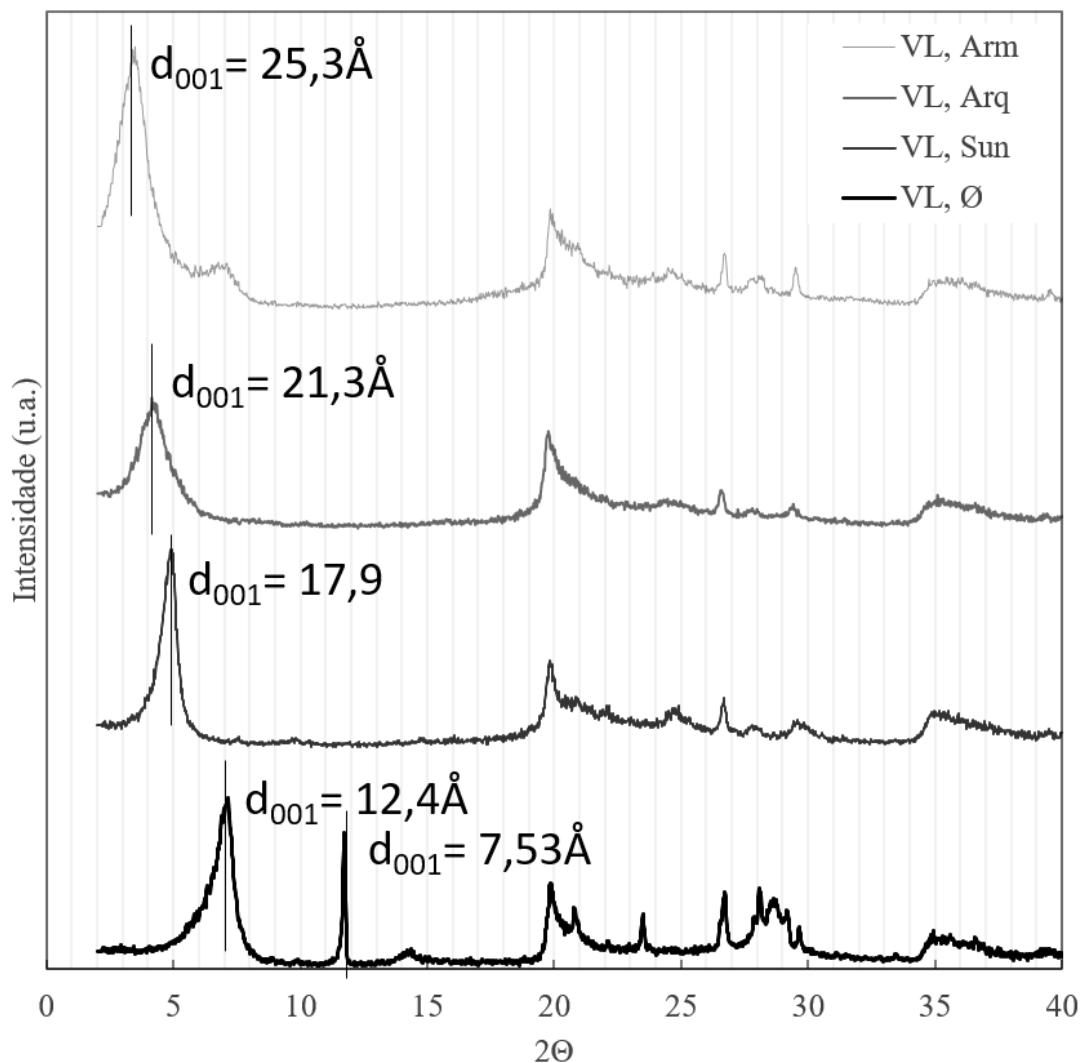
Na Figura 6, há as curvas de Difração de Raios X da argila CL organofilizada com diferentes surfactantes. Houve aumento do espaçamento lamelar crescente de acordo com QUAT trocado: Sun, Arq e Arm. Entretanto, a diferença entre a distância lamelar de Sun e Arq não é significativa, e, conforme a literatura, ambos devem apresentar bicamadas de cátions quaternários de amônio coesos, já Arm apresentou uma provável configuração pseudotrimolecular.

Figura 6 - Resultados de DRX das amostras de CL, em sequência de cima pra baixo organofilizadas com Arm, Arq, Sun e argila natural. Região entre 2 e 40°.



Na Figura 7, as amostras de argila VL organofilizadas apresentaram grandes variações entre os espaçamentos lamelares, porém na mesma sequência da Figura 6. Enquanto VL organofilizada com Sun apresentou uma disposição bicamada, Arq provavelmente apresentou uma camada pseudotrimolecular e Arm pode ter apresentado uma disposição parafínica. Além disso, a argila natural VL apresentou um pico basal a 7,5 \AA indicando a presença de caulim como impureza.

Figura 7 - Resultados de DRX das amostras de VL, em sequência de cima pra baixo organofilizadas com Arm, Arq, Sun e argila natural. Região entre 2 e 40°.



Quanto aos resultados de DRX, como CL possui uma maior capacidade de troca catiônica devido à ausência de impurezas e sua origem é bem definida, o maior desequilíbrio de cargas interlamelares pode ter promovido uma maior coesão das cadeias de cátions orgânicos quaternários de amônio.

5.2 Resultados FTIR

Nas figuras 8 e 9, estão as curvas de FTIR das argilas CL e VL, respectivamente, de suas amostras puras e organofertilizadas. Nas curvas, os picos (d), em números de onda da ordem de 1400 cm^{-1} evidenciam sais de amônio em uma frequência característica da vibração das ligações N-H combinada ao dobramento de ligações H-C-H em grupos metil. A combinação dos picos (a), $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$, e (c), $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, são característicos de sistemas com moléculas de água adsorvidas e ligações O-H presente entre camadas, e são esperados considerando a umidade residual das amostras e a alta capacidade de adsorção de água em monocamada mesmo sob atmosfera (SIGMA ALDRICH, 2019).

Figura 8 - Curvas de FTIR em termos de absorbância das amostras de CL não modificada e organofertilizada com Sun, Arq e Arm em sequência de baixo para cima

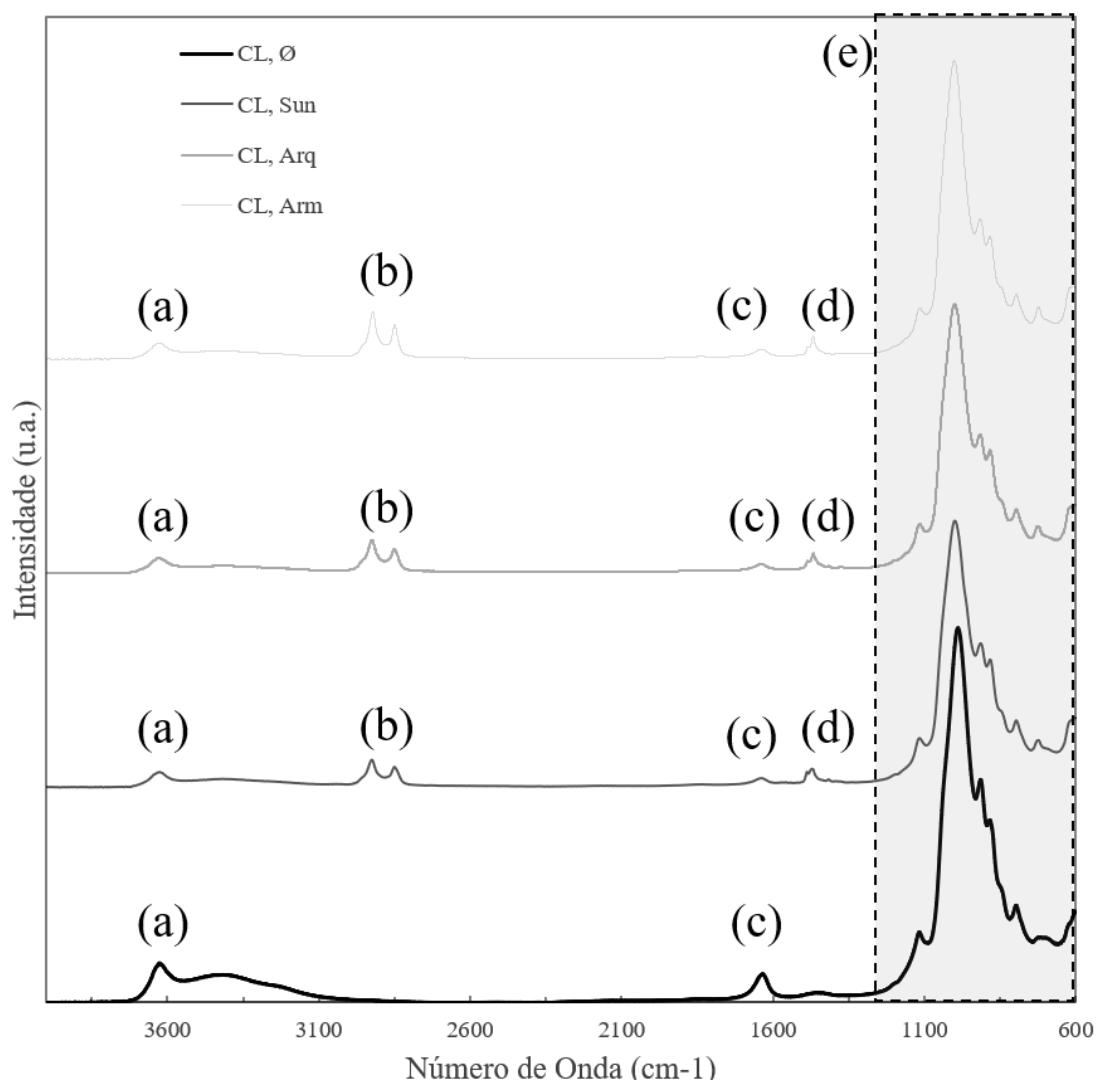
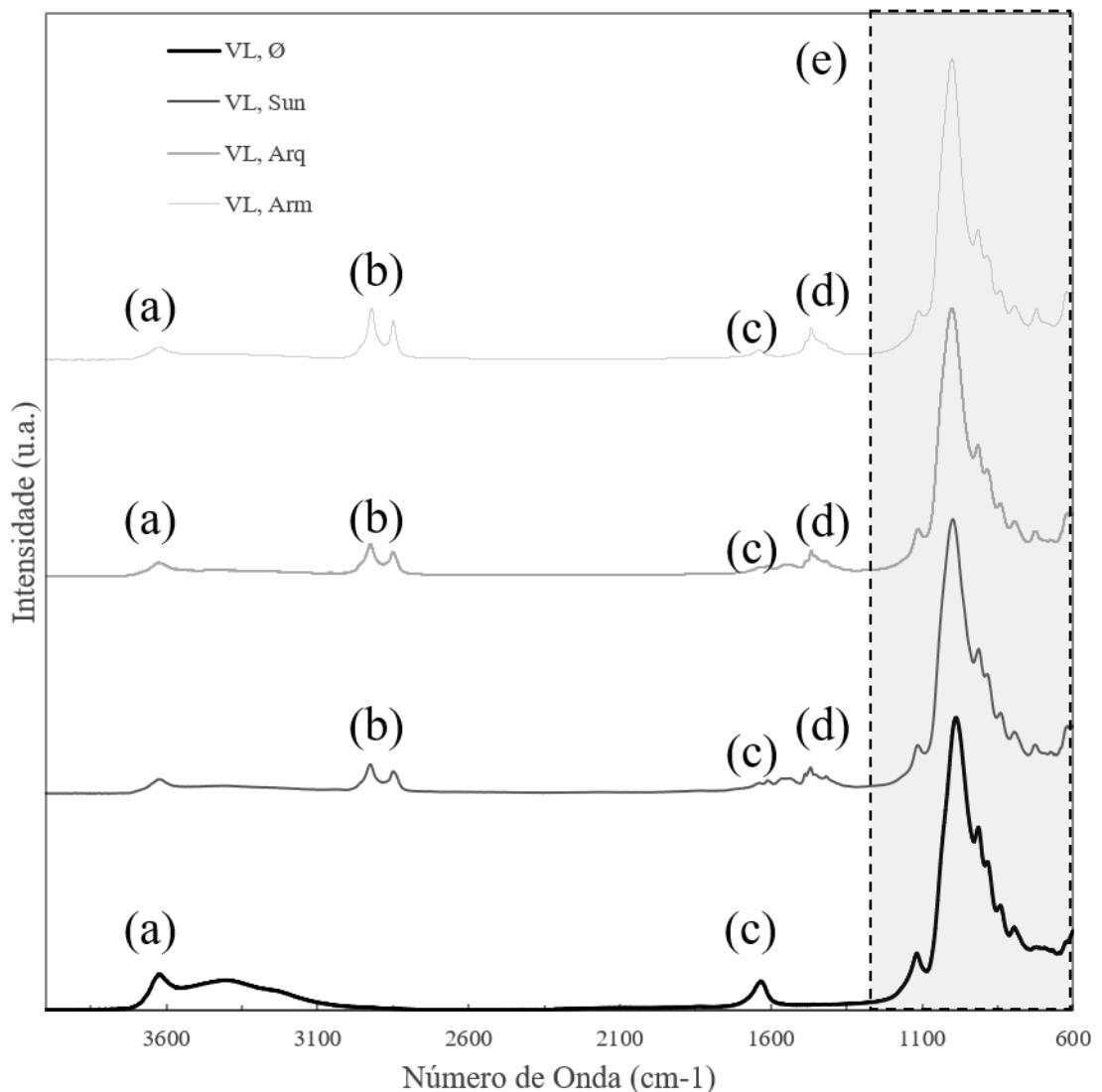


Figura 9 - Resultados de FTIR em termos da absorbância das amostras de VL não modificada e organofertilizada com Sun, Arq e Arm em sequência de baixo para cima.



A região sombreada na figura (e) corresponde à uma sobreposição de vibrações e alongamento de ligações presentes nas argilas. O pico central $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ e o pequeno pico à sua esquerda $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ são relativos às vibrações assimétricas Si-O-Si. E, os pequenos picos à direita, numa faixa entre $730 - 900\text{ cm}^{-1}$ característicos das vibrações simétricas de Si-O-Si. Em (b) picos entre 2800 e 3000 cm^{-1} combinam efeitos de cadeias alifáticas, ligações C-H se alongando e o alongamento das ligações N-H (Sanaeishoara et al., 2015, Hoidy et al., 2009 e Socrates, 2001).

Nas argilas puras, o pico largo entre 3200 e 3300 à direita de (a) corresponde a ligações O-H intermoleculares (SIGMA ALDRICH, 2019; SILVERSTEIN, WEBSTER, 1998), que,

com a organofilização, é natural sua diminuição devido a mudança das propriedades da superfície, que passa de hidrofílica a hidrofóbica.

Finalmente, a intensidade ligeiramente maior dos picos (b) em ordem decrescente Arm>Arq>Sun corrobora para sugerir que o tamanho das cadeias substituintes na amina quaternária respeita essa relação, que é um indício complementar às massas molares dos QUATs que também respeitam essa sequência decrescente.

5.3 Resultados MEV

Nas Figuras 10 e 11 há as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das argilas CL e VL não modificadas e organofilizadas. É possível constatar em 10 (a), CL natural, possui uma estrutura ligeiramente mais aberta que 10 (b), VL natural, provavelmente associada a maior pureza e CTC de Cloisite, que delamina mais sob umidade atmosférica.

Figura 10 - MEV das amostras de argila naturais (a) CL e (b) VL e argilas organofilizadas com Sun (c) CL e (d) VL respectivamente.

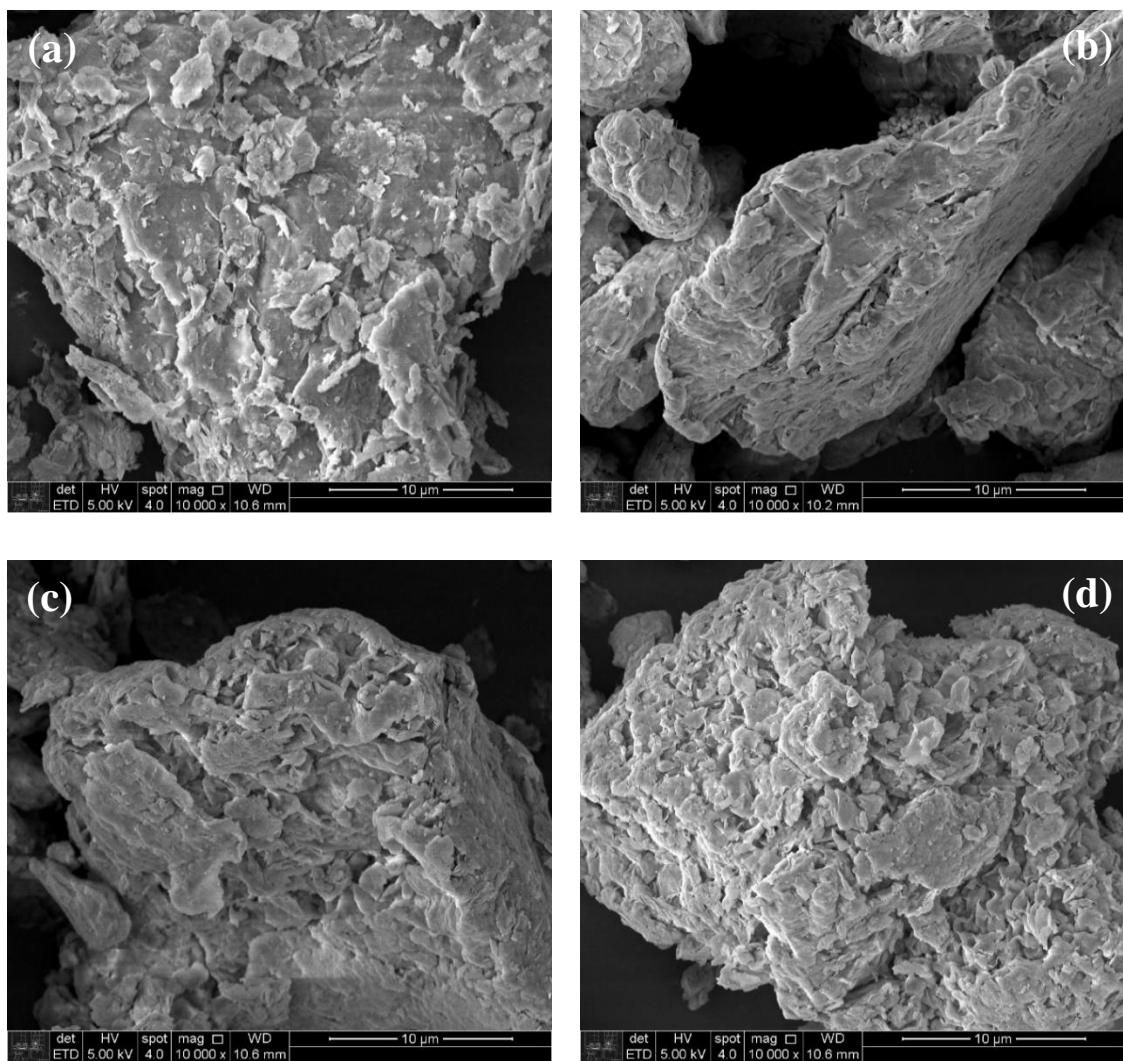
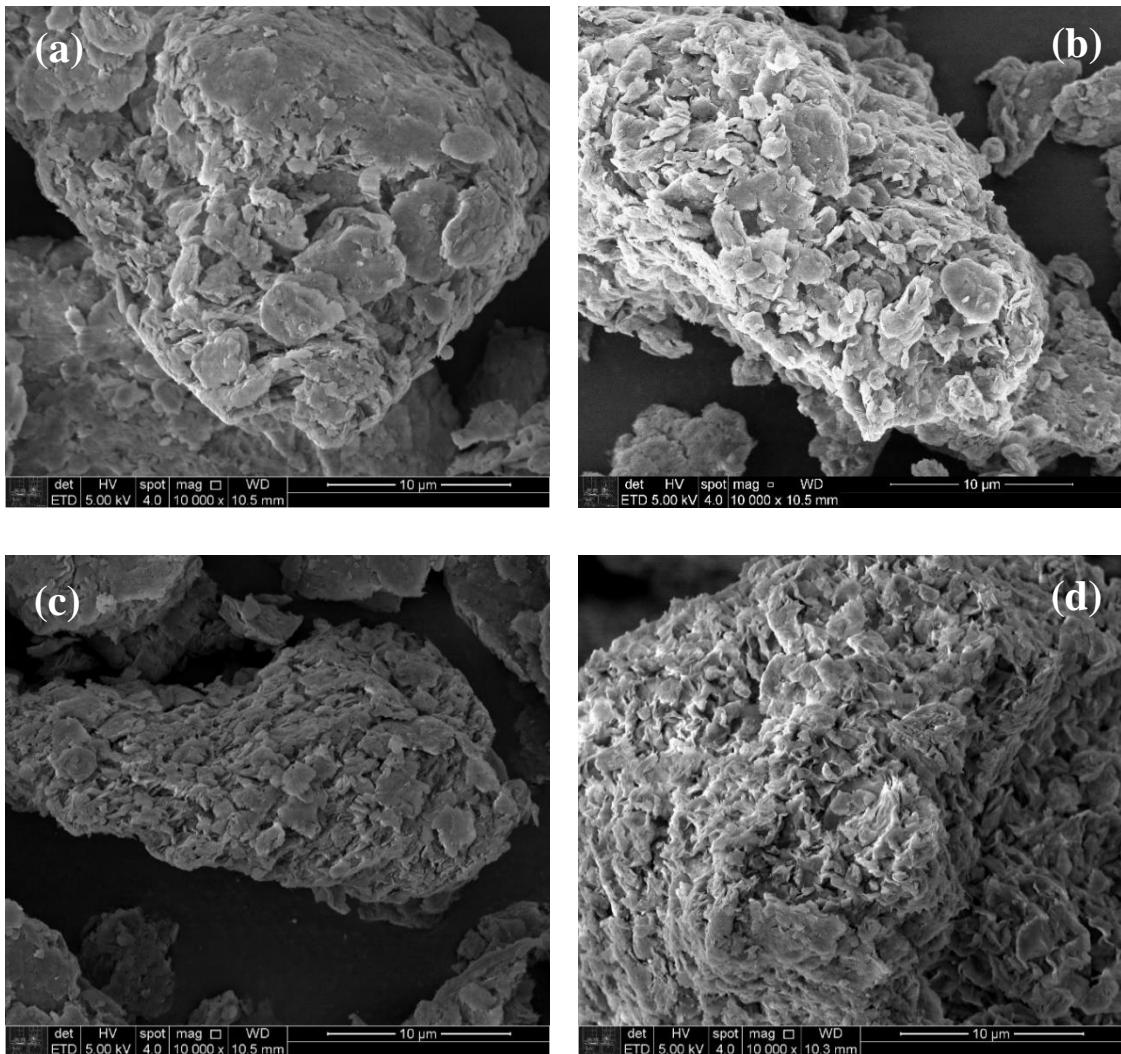


Figura 11 - MEV das amostras de argila organofilizadas com Arm (a) CL e (b) VL. As argilas organofilizadas com Arq correspondem às figuras (c) CL e (d) VL com aumento de 10.000 vezes, escala presente nas imagens.

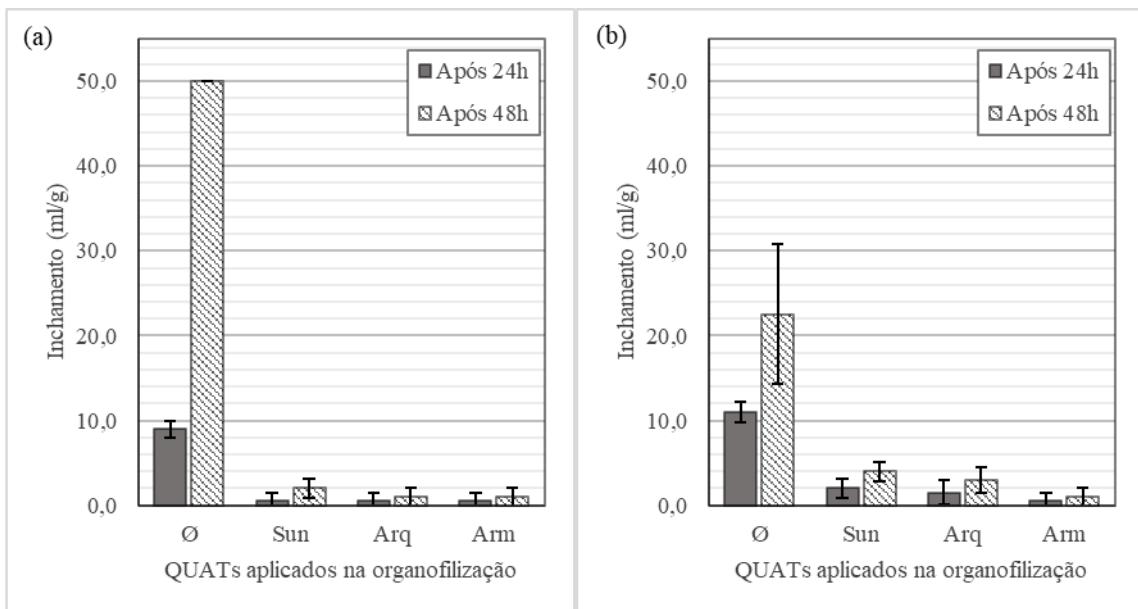


Quanto às argilas organofilizadas, é possível constatar que a estrutura das amostras organofilizadas de VL, 10 (d) e 11 (b) e (d) são mais abertas, convergindo com os resultados de DRX que apresentam maiores espaçamentos basais. Dentre os QUATs, Sun é o que promove uma menor “abertura” da estrutura das argilas CL e VL organofilizadas, já que na Figura 10 (c) e (d) há aglomerados maiores que as estruturas na Figura 11. Entre Arm, 11 (a) e (b) e Arq, (c) e (d), Armosoft nas argilas apresentou uma estrutura mais aberta.

5.4 Resultados dos ensaios de inchamento

As Figuras 12 a 17 a seguir apresentam os resultados dos ensaios de inchamento das argilas CL e VL justapostos para diferentes solventes, a Figura 12 contém os resultados de inchamento em solvente polar, água deionizada e é sucedido por solventes orgânicos derivados de petróleo: diesel, gasolina, querosene, tolueno e xileno.

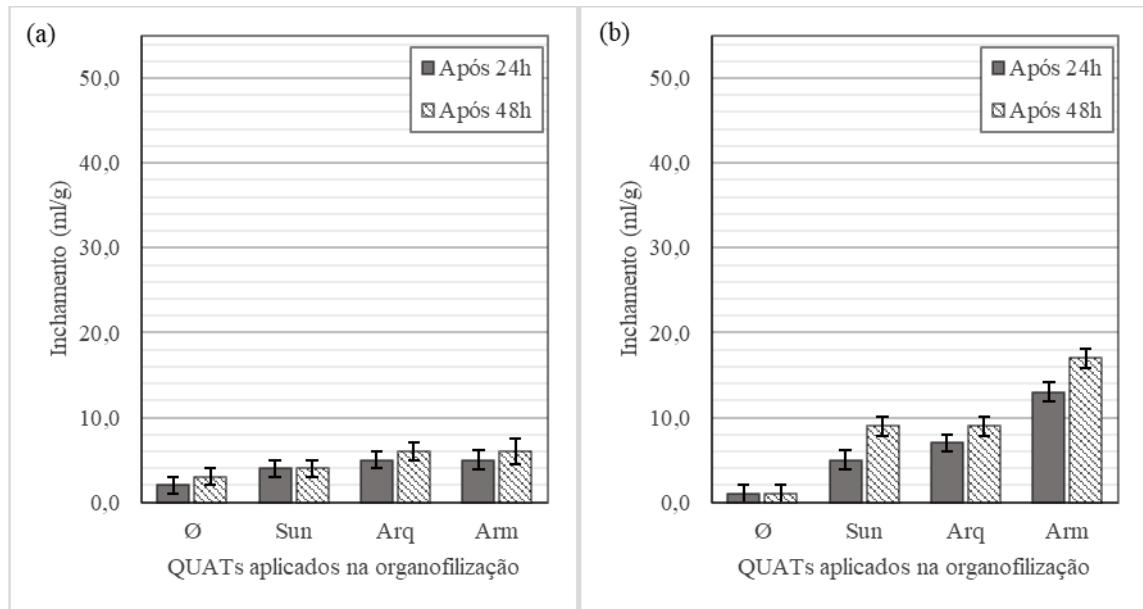
Figura 12 - Resultados de inchamento das argilas (a) CL e (b) VL organofertilizadas (ou não) em água.



Em água, os resultados são coerentes com as propriedades de CTC das argilas e a pureza do argilomineral esmectítico sem modificação (\emptyset), CL apresentou um caráter de gel em 48h após agitação, entretanto seu inchamento inicial, 9 ml.g^{-1} , foi ligeiramente inferior à argila VL, 11 ml.g^{-1} . Após agitação, VL natural dobrou sua capacidade de inchamento em água, de 11 ml.g^{-1} passou a 22 ml.g^{-1} , que é uma dispersão menor que o gel formado por CL cujo inchamento foi ‘total’, e está de acordo com as propriedades citadas na literatura para argilominerais esmectíticos.

Nestes resultados, a agitação após 24h transcorridas e medição após 48h aumentou o inchamento das amostras. As amostras de CL organofertilizadas (Sun, Arq, Arm) não incharam atestando seu caráter totalmente hidrofóbico. Por outro lado, amostras de VL com surfactantes Sun e Arq apresentaram um pequeno inchamento.

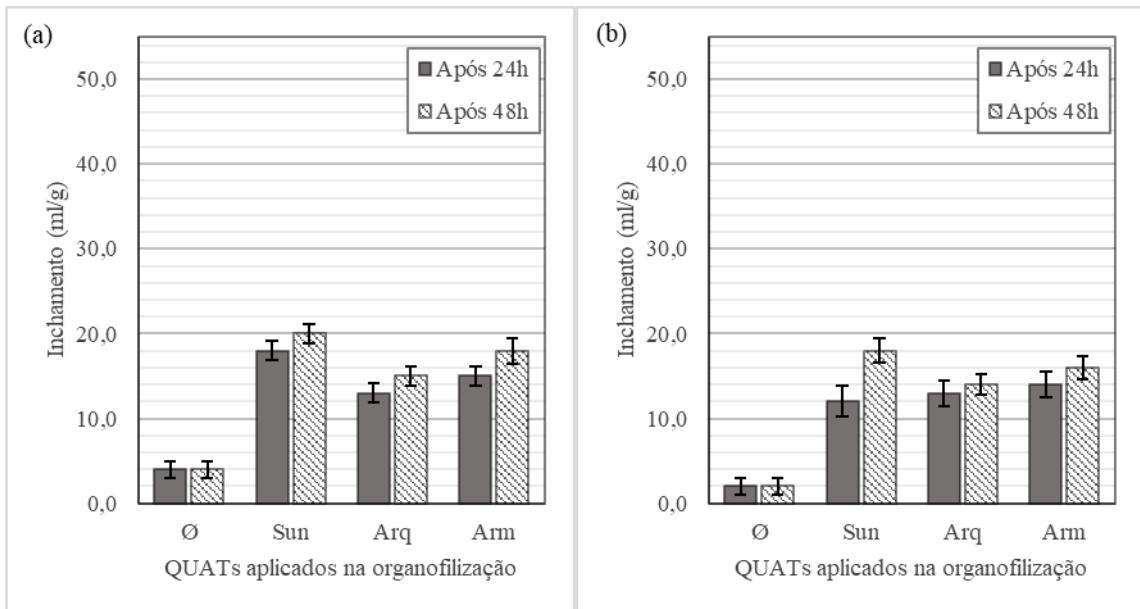
Figura 13 - Resultados de inchamento das argilas (a) CL e (b) VL não modificadas e organofertilizadas em diesel.



Em óleo diesel, figura 13, as argilas organofertilizadas apresentaram um inchamento, que variou de 4 ml.g^{-1} até 17 ml.g^{-1} . A agitação aumentou o inchamento tanto em CL, quanto em VL. Não há diferença significativa ($>10\%$) entre os resultados dos diferentes QUATs das amostras organofertilizadas de CL. Comparativamente, VL apresentou um inchamento maior que amostras análogas de CL. Arm foi o QUAT que apresentou a maior capacidade de inchamento apresentando inchamentos iniciais de mesma ordem da argila de referência em água, indicando um possível sucesso como adsorvente de óleo diesel.

Considerando as argilas naturais, CL apresentou inchamento minimamente maior que VL provavelmente devido a sua maior pureza e CTC, capaz de adsorver as pequenas frações de impurezas ligeiramente polares em óleo diesel.

Figura 14 - Resultados de inchamento das argilas (a) CL e (b) VL organofertilizadas (ou não) em gasolina.

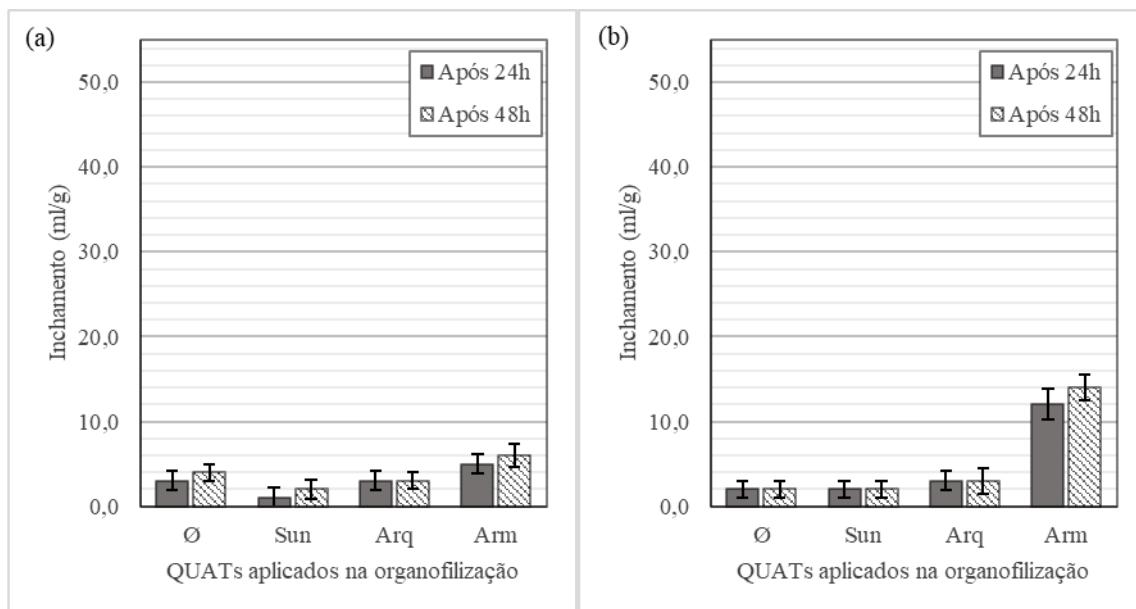


O inchamento em gasolina pelas amostras organofertilizadas se inverteu em relação ao Diesel. Amostras de CL demonstraram maior capacidade de inchamento em gasolina, e Sun foi o surfactante que apresentou maior capacidade de inchamento do combustível tanto em CL quanto em VL.

Todos os QUATs na Figura 14 apresentaram um inchamento em grandeza próxima às argilas naturais em água, indicando boas propriedades adsorptivas destas argilas modificadas em gasolina. Amostras de CL possuem distinção clara entre Arm e Arq, enquanto VL somente após agitação.

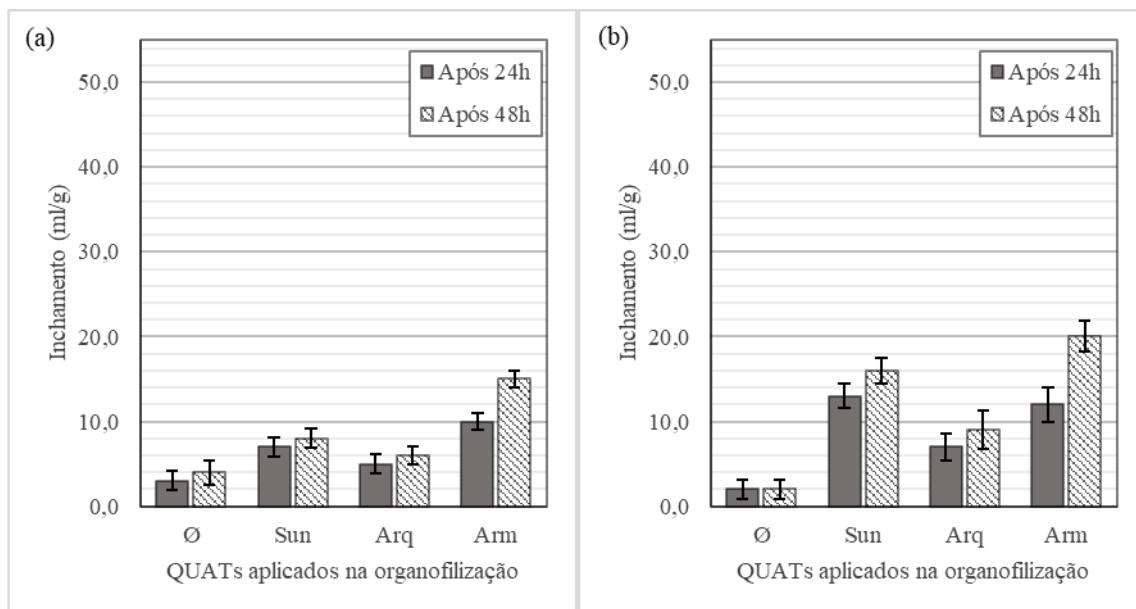
Em querosene, Figura 15, há um comportamento distinto dos solventes anteriores. Isso porque, não houve distinção clara da capacidade de inchamento das argilas CL e VL quanto aos surfactantes Sun e Arq. Por outro lado, Arm apresentou uma capacidade de inchamento superior aos demais surfactantes na argila CL e grande destaque em VL. Os inchamentos apresentados por VL-Arm são os que mais se aproximam do inchamento do argilomineral não modificado em água, sendo provavelmente a única argila organofilizada indicada para adsorção de querosene. A agitação seguida de repouso de 48h, não promoveu mudanças significativas no inchamento das amostras.

Figura 15 - Resultados de inchamento das argilas (a) CL e (b) VL organofertilizadas (ou não) em querosene.



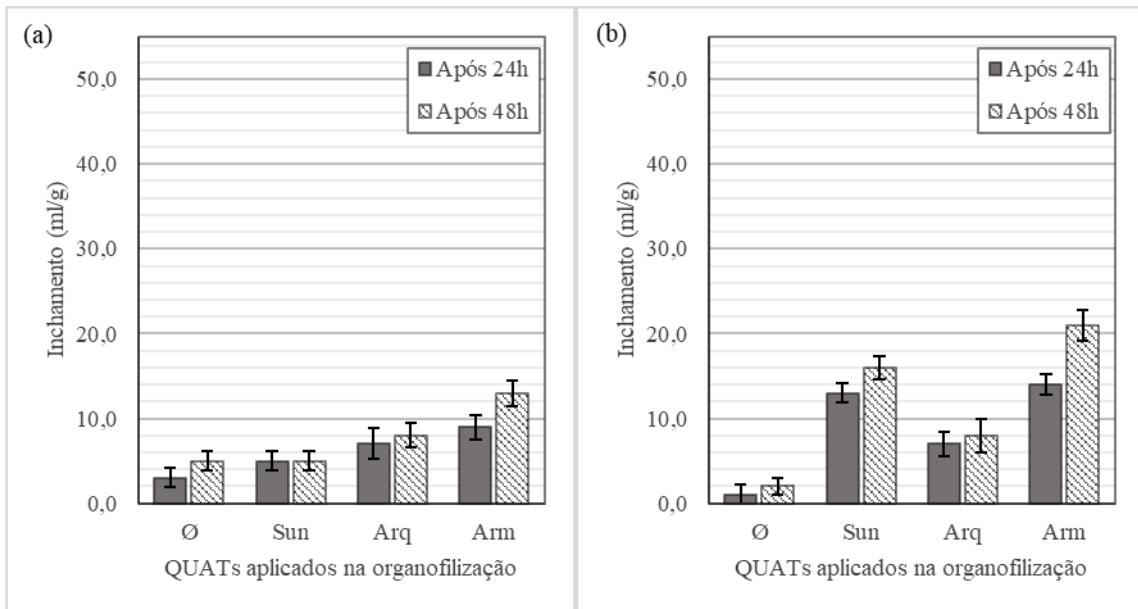
Em tolueno, na Figura 16, as amostras organofilizadas de CL e VL apresentaram comportamentos divergentes. Sun e Arm possuem inchamentos próximos nas amostras de VL, enquanto nas amostras de CL, Arm é claramente superior a Sun. Ambas as argilas tiveram Arq como o surfactante que promoveu a menor sorção do composto benzênico.

Figura 16 - Resultados de inchamento das argilas (a) CL e (b) VL organofilizadas (ou não) em tolueno.



Nos ensaios de inchamento em xileno, Figura 17, a argila CL apresentou inchamento inferior a VL, como na Figura 16, com sorção crescente entre Sun, Arq e Arm, nesta ordem. Nas amostras de VL, o inchamento foi elevado, destacando-se mais uma vez os surfactantes Sun e Arm que apresentaram inchamentos próximos ao inchamento da argila não modificada em água.

Figura 17 - Resultados de inchamento das argilas (a) CL e (b) VL organofertilizadas (ou não) em xileno.



Entre as argilas VL organofertilizadas, o maior inchamento após agitação foi obtido, em ordem decrescente nos solventes orgânicos: xileno, tolueno, gasolina (com grande uniformidade), diesel e querosene. As amostras de VL sem agitação, apresentaram inchamento inicial maior em gasolina e os demais solventes orgânicos demonstraram inchamentos muito semelhantes graças a performance de Arm. Enquanto entre as argilas CL organofertilizadas, o maior inchamento com e sem agitação foi obtido nos solventes gasolina, tolueno, xileno, diesel e querosene em ordem decrescente.

Considerando todos os ensaios de inchamento, um maior tempo associado a agitação possui o efeito neutro ou de aumentar a capacidade de inchamento em uma parte das argilas organofertilizadas.

5.5 Discussão dos resultados experimentais

Primeiramente, os ensaios de FTIR e DRX combinados indicaram que houve organofilização das argilas CL e VL em processo de troca catiônica, com a peculiaridade de que os espaçamentos basais são maiores em VL que nas amostras de CL. Há a percepção visual de estruturas mais abertas nas amostras de VL o que pode indicar uma maior capacidade de sorção e inchamento em solução que foi confirmada nos ensaios de inchamento.

Estes resultados demonstraram que é provável que não tenha havido uma organofilização por troca catiônica em proporção estequiométrica com as argilas e posterior emoção do excesso de cátions orgânicos na filtração. Ou seja, é possível ter ocorrido uma supersaturação da CTC de cada argila e isso pôde elevar suas propriedades de inchamento.

Infere-se que a CTC da argila VL é menor que CL, porque Cloisite é uma argila comercial de maior pureza conforme o aspecto do ensaio de DRX. Como foi adotada uma CTC de referência 100meq/100g para ambas argilas, é possível que, nas condições organofilização, tenha se saturado em maior medida a CTC de VL que CL.

A hipótese de supersaturação da CTC na organofilização pode indicar um fator que justifica a argila VL, de menor pureza, menor CTC e menor inchamento em água apresente maior inchamento (sorção) de solventes orgânicos quando organofilizada em relação às amostras de argila CL conforme Jaynes e Vance (1996) verificaram.

Adicionalmente, os resultados dos ensaios de DRX, permitiram observar que as amostras com maiores espaçamentos incharam mais que as demais confirmando resultados presentes na tese de Ramos Vianna (2005). Um maior espaçamento basal implica em uma maior incorporação de cátions orgânicos entre as camadas de esmectita, assim, pode ocorrer uma maior sorção de solventes orgânicos por forças intermoleculares de Van der Waals neste meio.

A hipótese baseada no aspecto dos resultados em FTIR de que Arm possui cadeias maiores que Arq e este possui cadeias carbônicas maiores que Sun, permitiria confirmação de resultados nas referências literárias, em que QUATs análogos, com comprimentos de cadeia maiores, sorvem uma maior quantidade de solventes orgânicos assim como constataram Carmody, Frost, Xi et al. (2007). Entretanto, as distinções entre os surfactantes aplicados neste estudo, solventes e argilas foram muitas e não houve maior inchamento em ordem decrescente somente à Arm, Arq e Sun. Ainda assim, Arm foi o sal quaternário empregado na organofilização com maior capacidade de inchamento em solventes orgânicos.

Esta superioridade no inchamento das amostras organofilizadas com Arm, indica que possíveis conformações pseudotrimoleculares e parafínicas dos cátions orgânicos entre as

lamelas de argilomineral podem promover uma maior sorção de compostos orgânicos pela argila organofertilizada. Vale considerar que os resultados de MEV não apontaram a estrutura de argilas organofertilizadas com Arm com aspecto visual significativamente mais aberto que Arq.

Em termos do solvente orgânico com maior inchamento pelas argilas organofílicas, há uma correlação negativa entre o grau de inchamento e a massa média do composto orgânico, isto porque gasolina, tolueno e xileno apresentaram maior inchamento pelas argilas organofílicas que óleo diesel e querosene. Os primeiros são compostos com 6 a 10 carbonos, portanto derivados de petróleo de maior volatilidade, enquanto os últimos são misturas de cadeias orgânicas maiores (não necessariamente insaturadas) com 8 a 25 carbonos.

Adicionalmente, é possível constatar que CL organofertilizada apresentava espaçamentos basais menores porém teve inchamentos maiores que as amostras de VL organofertilizada em gasolina, que é composta por hidrocarbonetos de 4 a 12 carbonos, indicando que a estrutura difusa de cátions orgânicos interlamelares apresenta uma boa resposta em sistemas com contaminantes carbônicos saturados de cadeia curta.

Apesar de a querosene compreender frações mais leves que o óleo diesel, as amostras apresentaram um menor inchamento, este fato permite a formulação de outra hipótese em que a origem e aplicação do solvente orgânico, e consequentemente, sua pureza, seja determinante, já que o óleo diesel empregado é um combustível regulamentado de pureza mais elevada enquanto a querosene era de uso doméstico para limpeza e remoção de tintas.

6 CONCLUSÕES

Os experimentos realizados nas amostras de argila VL e CL organofilizadas com Sun, Arq e Arm demonstraram que o processo de troca catiônica produziu argilas organofilizadas. Arm foi o sal quaternário de amônio que apresentou maior capacidade de inchamento em solventes orgânicos dentre diesel, gasolina, querosene, xileno e tolueno.

Além disso, de acordo com os resultados obtidos, embora o MEV apresentasse estruturas relativamente mais abertas para argilas organofilizadas com Arq em relação Arm, Arq foi o surfactante cujas amostras apresentaram menor inchamento, apesar de ter evidenciado uma conformação bicamada entre os argilominerais e um espaçamento basal intermediário entre os QUATs avaliados.

Como a proporção de surfactante aplicada na troca catiônica pode ter correspondido a diferentes níveis de saturação das argilas CL e VL, os resultados foram imprecisos para concluir qual a melhor argila para aplicação em descontaminação. Entretanto, nas condições dos métodos e experimentos aqui realizados, a argila Verde Lago apresentou as maiores propriedades de inchamento.

As argilas organofilizadas com Sun apresentaram bons resultados de inchamento em compostos benzênicos, o que sugere que particularidades de sua cadeia podem ser interessantes na adsorção de compostos aromáticos.

Os resultados experimentais deste trabalho confirmaram a correlação entre espaçamento basal e propriedades de inchamento assim como propriedades de inchamento e nível de supersaturação das CTC.

Finalmente, como a capacidade de inchamento das argilas foi limitada em óleo diesel e querosene é interessante determinar os mecanismos de sorção das argilas organofílicas com os surfactantes aqui expostos para se encontrar alternativas interessantes.

Uma recomendação para melhor compreensão dos resultados obtidos é realizar ensaios de retenção de contaminantes, além do inchamento para atestar que o inchamento é tão maior quanto maior a adsorção de contaminantes.

Além disso, para que sejam fornecidos dados que corroborem com a literatura já extensa, é importante que sejam avaliados sistemas misturando diferentes poluentes derivados de petróleo, que são as condições reais de contaminação e é importante compreender a capacidade de adsorção e teor de remoção do contaminante em mistura para uma argila utilizando um único surfactante em diferentes níveis de saturação da CTC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEBAJO, M. O. et al. Porous Material for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. **Journal of Porous Materials**, Brisbane, AUT, v. 10, n. 3, p. 159-170, Junho 2003.
- AIPEA - ASSOCIATION INTERNATIONAL POUR L'ETUDE DES ARGILES. Clays and Minerals, v. 14, p. 31, 1966.
- ALBATRNI, H. et al. Polymeric Adsorbents for oil removal from water. **Chemosphere**, Doha, Qatar, v. 233, p. 809-817, 2019.
- ALI, I.; GUPTA, V. K. **Advances in water treatment by adsorption technology**. Nature Protocols. Nature, p. 2661-2667. 2007.
- AL-MAJED, A. A.; ADEBAYO, A. R.; HOSSAIN, M. E. A sustainable approach to controlling oil spills. **Journal of Environmental Management**, Arábia Saudita, v. 113, p. 213-227, Outubro 2012.
- ALTHER, G. Using organoclays to enhance carbon filtration. **Waste Management**, Biomin, Inc. Ferndale, USA, v. 22, p. 507-513, Junho 2002.
- ALTHER, G. R. Organically modified clays removes oil from water. **Waste Management**, Biomin, Inc. Ferndale, USA, v. 15, p. 623-628, 1995.
- ALTHER, G. R. Get a life for your carbon! The use of organoclay as an active carbon extender. **Hazardous Material and Management**, v. 8, n. 4, p. 45-47, 1996.
- BEALL, G. W. The use of organoclays in water treatment. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 11-20, 2003.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science. **Developments in Clay Science**, v. 1, 2006.
- BETIM, F. Contaminação por óleo no Nordeste deixará sequelas no ecossistema marinho, na saúde e economia local. **El País Brasil**, 2019. Disponível em: <https://brasil.elpais.com/brasil/2019/10/25/politica/1571959904_104809.html>. Acesso em: Novembro 2019.
- BREKKE, C.; SOLBERG, A. H. S. Oil spill detection by satellite remote sensing. **Remote Sensing of Environment**, v. 95, p. 1-13, 2005.
- CARMODY, O. et al. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays - Implications for oil spill remediation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, p. 17-24, Setembro 2007.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. DECISÃO DE DIRETORIA Nº 256/2016/E, DE 22 DE NOVEMBRO DE 2016. **Diário Oficial Estado de São Paulo - Caderno Executivo I**, São Paulo, 24 novembro 2016. 55 e 56.

FAVRE, A.; LAGALY, G. Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. **Clay Mineral Science**, v. 26, p. 16-32, 1991.

FOGAÇA, P. H. C. **Contaminação do lençol freático por hidrocarbonetos na região de Avaré – SP**. Universidade Estadual Paulista, UNESP, Tese de Mestrado. Bauru, p. 160. 2015.

FRANCO, J. H. R. **Obtenção e caracterização de complexos mineral/material carbonoso partindo-se de refugo da indústria de óleos, de argila esmectítica e de sílica gel**. Dissertação (mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 62. 2003.

GOMES, C. F. **Argilas, o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste, 1986.

GRIM, R. E.; GÜVEN, N. Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses. **Developments in sedimentology**, Elsevier, v. 24, 1978.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clay Minerals**, v. 30, p. 257-259, 1995.

HACKETT, E.; MANIAS, E.; GIANNELIS, E. P. Molecular dynamics simulations of organically modified silicates. **Journal of Chemical Physics**, v. 108, p. 7410-7415, 1998.

HOIDY, W. H.; AHMAD, M.; AL MULLA, E. A. I. N. Synthesis and Characterization of Organoclay from Sodium Montmorillonite and Fatty Hydroxamic Acids. **American Journal of Applied Sciences**, Selangor, Malaysia, 2009. 1567-1572.

JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. BTEX sorption by Organo-Clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, n. 6, p. 1742-1749, Novembro 1996.

JORDAN, J. W. Organophilic bentonites I. Swelling in organic liquids. **The Journal of Physical and Colloid Chemistry**, v. 53, p. 294-306, 1949.

KAYVANI, F. A. et al. Outstanding adsorption performance of high aspect ratio and super-hydrophobic carbon nanotubes for oil removal. **Chemosphere**, v. 164, p. 142-155, 2016.

LAGALY, G. Characterization of clays by organic compounds. **Clay Mineral Science**, v. 16, p. 1-21, 1981.

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

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

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

LO, I. M. C.; RAYMOND, K. M.; LEE, S. C. H. Modified clays for waste containment and pollutant attenuation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, n. 1, p. 25-32, 1997.

MARKARIAN, J. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. **Plastics Additives & Compounding**, n. 18-25, novembro-dezembro 2005.

MOAZED, H.; VIRARAGHAVAN, F. Removal of oil from Water by Bentonite Organoclay. **Practice periodical of hazardous, toxic and radioactive waste management**, v. 9, n. 2, p. 130-134, Abril 2005.

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy, Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays**. Indiana, USA: Elsevier, v. 2, 2006.

NGUYEN, K. A.; FÖRSTER, H.; ADASKAVEG, J. E. Quaternary Ammonium Compounds as New Sanitizers for Reducing the Spread of the Olive Knot Pathogen on Orchard Equipment. **Plant Disease**, v. 101, n. 7, p. 1188-1193, Julho 2017.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, Elsevier, v. 42, p. 8-24, Fevereiro 2008.

PARK, J. H. E. A. Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. **Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 46, n. 4, p. 363-375, 2016.

PORTE, J. P. P. Caracterização cristaloquímica preliminar de bentonitas brasileiras. In: **10ª Jornada de Iniciação Científica**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

RAIMUNDO, D. R. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de argilomineral/material carbonoso**. Dissertação (mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.

RAMOS VIANNA, M. M. G. **Desenvolvimento de argilas organofílicas visando a remediação de áreas contaminadas por componentes da gasolina**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2005.

ROBERTSON, C.; KRAUSS, C. Gulf spill is the largest of its kind, Scientists Say. **New York Times**, 2010. Disponível em: <<https://www.nytimes.com/2010/08/03/us/03spill.html>>. Acesso em: Novembro 2019.

SANAEISHOARA, H.; SABBAGHANB, M.; MOHAVE, F. Synthesis and characterization of micro-mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates. **Microporous and mesoporous materials**, Novembro 2015. 219-224.

SANDRES, G. C. **Contaminação dos solos e águas subterrâneas provocadas por vazamento de Gasolina nos Postos de combustíveis, devido à corrosão em tanques enterrados**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal Fluminense, UFF. Rio de Janeiro. 2004.

SAVEH - SISTEMA DE AUTOAVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA HÍDRICA. A disponibilidade da água no mundo e no Brasil. **SAVEH**, 2016. Disponível em: <<https://saveh.com.br/artigos/a-disponibilidade-de-agua-no-mundo-e-no-brasil>>. Acesso em: Novembro 2019.

SHARMASARKAR, S.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. BTEX Sorption by Montmorillonite Organoclays: TMPA, ADAM, HDTMA. **Water Air and Soil Pollution**, v. 119, n. 1-4, p. 129-138, 2000.

SIGMA ALDRICH. IR Spectrum Table & Chart. **Merck**, 2019. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>>. Acesso em: Novembro 2019.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York, John Wiley & Sons, 1998. 460p.

SMITH, M. B.; MARCH, J. B. **March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, INC., 2001.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. 3rd. ed. Grã Bretanha, Reino Unido: John Wiley & Sons, 2001.

SOUZA, A. K. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS OLEOSAS UTILIZANDO ARGILA CHOCOBOFE ORGANOFÍLICAE ZEÓLITA NaY**. Conapesc III. Campina Grande: UFCG. 2008. p. 12.

SOUZA-SANTOS, P. **Tecnologia de Argilas - aplicada às argilas brasileiras**. 5. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, v. 1, 1975.

SOUZA-SANTOS, P. Transformação de argilas em montmorilonitas ou esmectitas sódicas. In: SOUZA-SANTOS, P. **Tecnologia de argilas - aplicada às argilas brasileiras**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., v. 2, 1975. Cap. 25, p. 583-608.

SUGIMOTO, L. Sensores detectam e monitoram contaminação de águas subterrâneas. **Jornal da Unicamp**, Campinas, de dezembro 2004.

TOMIO, A. **A mineração no MERCOSUL e o mercado de bentonita**. Dissertação (mestrado) - Universidade estadual de Campinas. Campinas. 1999.

UCHÔA, V. Danos do óleo no litoral do Nordeste vão durar décadas, dizem oceanógrafos. **BBC News**, 2019. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-50131560>>. Acesso em: Novembro 2019.

WANG, M. Oil in water analysis. **AWE International**, 2016. Disponível em: <<https://www.aweimagazine.com/article/oil-in-water-analysis-1260/>>. Acesso em: Novembro 2019.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, v. 843, p. 369-411, 1999.

WEFER-ROEHL, A.; CZURDA, K. A. Proceeding of 11th International Clay Conference. In: KODAMA, H.; MERMUTAND, J. K. **Clays for our Future**. Ottawa CA: ICC97 Organizing Committee, v. 11, 1997. p. 123.