

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Preparação e caracterização de argilas organofílicas e sua  
aplicação na adsorção de atrazina em água.**

**Preparation and characterization of organophilic clays and its application in  
the adsorption of atrazine in water.**

**Fabília dos Santos D'Agostini Vazzoler**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2017**

Fabrcia dos Santos D'Agostini Vazzoler

Dissertao apresentada ao Programa de Pds-Graduao em Quimica do Centro de Cincias Exatas da Universidade Federal do Espirito Santo como requisito parcial para obtenao do Ttulo de Mestre em Quimica

**rea de Concentrao:** Quimica

**Linha de Pesquisa:** Ffsico-Quimica de Solues e Polmeros.

Orientador: Prof. Dr. Eloi A. da Silva Filho

**VITRIA  
2017**

**Preparação e caracterização de argilas organofílicas e sua aplicação na adsorção de atrazina em água.**

**Fabília dos Santos D'Agostini Vazzoler**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.**

**Aprovada em 29/08/2017 por:**

---

**Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Orientador**

---

**Profa. Dra. Rosângela Cristina Barthus**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Prof. Dr. Luiz Carlos Pimentel Almeida**  
**Instituto Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Vitória, Agosto de 2017**

Página em branco (ficha catalográfica)

---

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Antonio e Leonidia, por me promoverem a vida.*

*Aos meus filhos, Letícia e Lucas, por me alegrarem a vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por me dar força e me amparar nos momentos difíceis, possibilitando-me concluir mais uma etapa.

.

Ao Prof. Dr. Eloi Aves da Silva Filho, pela confiança, paciência, dedicação, competência na orientação prestada durante o período de elaboração desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Diaz pelo apoio no desenvolvimento desta dissertação, fornecendo o material para estudo, permitindo o uso do laboratório da USP e colaborando com a realização de algumas análises.

Aos membros da banca de dissertação, professores Luiz Carlos Pimentel Almeida e Rosângela Cristina Barthus pela participação na avaliação, correções e sugestões desse trabalho acadêmico.

A minha família por todo amor e compreensão e por sempre acreditar em mim.

Ao Heverton Vazzoler pelo incentivo, apoio e pela troca de ideias “científicas”.

A todos colegas do laboratório de Físico-Química da UFES, pelo convívio, pela amizade e pelo auxílio.

Aos professores e colaboradores dos laboratórios de Cromatografia, de Instrumentação, de Microscopia, de Saneamento Ambiental da UFES.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

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

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.  
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.*  
*(Madre Teresa de Calcuta)*

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Estrutura das esmectitas (montmorilonita).

**Figura 2.** Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, sendo R o radical orgânico e X- o halogênio.

**Figura 3.** Aumento do distanciamento basal d001. Em (a) empilhamento da estrutura cristalina da argila. Em (b) a mesma estrutura com intercalação de um sal quaternário de amônio.

**Figura 4.** Ilustração esquemática da troca de cátions da argila.

**Figura 5.** Troca de cátions da argila para obtenção das argilas organofílicas. Em (a) argila *in natura*. Em (b) processo de sodificação. Em (c) processo de organofilização.

**Figura 6.** Estrutura molecular da atrazina e nome segundo IUPAC.

**Figura 7.** Agentes do processo de adsorção.

**Figura 8.** Diferentes comportamentos das isotermas de adsorção.

**Figura 9.** Funcionamento básico do difratômetro de raio X.

**Figura 10.** Esquema de destilação Kjeldahl.

**Figura 11.** Fórmulas estruturais dos surfactantes utilizados.

**Figura 12.** Fluxograma das etapas de preparo das argilas organofílicas.

**Figura 13.** Shake de agitação. Vista externa (a esquerda) e vista interna (a direita).

**Figura 14.** Amostras de atrazina acondicionadas em frasco âmbar.

**Figura 15.** Mistura da argila bento gel em água.

**Figura 16.** Emulsões formadas com a argila bento gel (a) após adição de brometo de cetil trimetil amônio e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . (b) após adição de cloreto de cetil trimetil amônio e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . (c) após adição de cloreto de dodecil trimetil amônio e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Figura 17.** Argila organofilizada obtida no preparo. (a) Amostra após filtração e secagem. (b) Amostras preparadas para a caracterização, após maceramento e classificação em peneira menor de 200 mesh.

**Figura 18.** Ensaio de inchamento de Foster realizado com as argilas *in natura* e organofilizadas A1, A2 e A3. Sendo os solventes utilizados: água destilada (1,4,7 e 10), etanol (2, 5, 8 e 11) e gasolina (3, 6, 9 e a 12).

**Figura 19.** Em detalhe, ensaio de inchamento de Foster para argila *in natura*.

**Figura 20.** Em detalhe, ensaio de inchamento de Foster para argila organofilizada A1

**Figura 21.** Em detalhe, ensaio de inchamento de Foster para argila organofilizada A2.

**Figura 22.** Em detalhe, ensaio de inchamento de Foster para argila organofilizada A3.

**Figura 23.** Difratograma da argila *in natura*.

**Figura 24.** Difratograma da argila organofílica A1.



**Figura 25.** Difratoograma da argila organofílica A2.

**Figura 26.** Difratoograma da argila organofílica A3.

**Figura 27.** FTIR da argila *in natura* e das argilas organofílicas A1, A2 e A3 respectivamente.

**Figura 28.** TG da argila *in natura* e das argilas organofílicas A1, A2 e A3 respectivamente.

**Figura 29.** DTG da argila *in natura* e das argilas organofílicas A1, A2 e A3 respectivamente.

**Figura 30.** MEV argila *in natura* (aumento x1000 e escala 10 $\mu$ m).

**Figura 31.** MEV argila organofílica A1 (aumento x1000 e escala 10 $\mu$ m).

**Figura 32.** MEV argila organofílica A2 (aumento x1000 e escala 10 $\mu$ m).

**Figura 33.** MEV argila organofílica A3 (aumento x1000 e escala 10 $\mu$ m).

**Figura 34.** Pico da solução de atrazina observado no HPLC.

**Figura 35.** Curva de calibração das soluções de atrazina.

**Figura 36.** Isoterma da argila *in natura*.

**Figura 37.** Isoterma da argila A1.

**Figura 38.** Linearização para o modelo de adsorção de Langmuir da argila *in natura*.

**Figura 39.** Linearização para o modelo de adsorção de Langmuir da argila A1.

**Figura 40.** Linearização para o modelo de adsorção de Freundlich da argila *in natura*.

**Figura 41.** Linearização para o modelo de adsorção de Freundlich da argila A1.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Sais quaternários de amônio mais usados para preparação das argilas.

**Tabela 2.** Classificação dos inchamentos no ensaio de Foster.

**Tabela 3.** Resultados obtidos da composição química percentual da argila bento gel.

**Tabela 4.** Ensaio de inchamento de Foster das argilas *in natura* e organofilizadas A1, A2 e A3.

**Tabela 5.** Classificação dos inchamentos das argilas *in natura* e organofilizadas A1, A2 e A3.

**Tabela 6.** Resultados obtidos nas DRX.

**Tabela 7.** Resultados obtidos no infravermelho.

**Tabela 8.** Resultados obtidos da área superficial BET.

**Tabela 9.** Parâmetros de adsorção para ajuste linear das isotermas de Langmuir e Freundlich das argilas *in natura* e organofilizada A1.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A1 – Argila organofílica 1

A2 – Argila organofílica 2

A3 – Argila organofílica 3

BET - Área superficial específica

CTC - Capacidade de troca catiônica

CTAB – Brometo de cetil trimetil amônio

CTAC – Cloreto de cetil trimetil amônio

DTAC – Cloreto de dodecil trimetil amônio

DRX - Espectroscopia por difração de raios X

DTG - Termogravimetria derivada

d001 - Distância interplanar

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier

HPLC - High Performance Liquid Chromatography

LMPSol-EP – Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos não Metálicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

NCQP - Núcleo de Competências em Química do Petróleo

TG - Termogravimetria

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

US EPA - United States Environmental Protection Agency

USP – Universidade de São Paulo

## LISTA DE SÍMBOLOS

meq - miliequivalente

$\mu\text{g}$  – micrograma

$\mu\text{m}$  – micrometro

L – litro

g - grama

## RESUMO

As argilas organofílicas preparadas a partir de sais quaternários de amônio destacam-se como adsorvente para separação de compostos orgânicos da água. Desta forma, o propósito deste trabalho foi preparar e caracterizar três diferentes tipos de argilas organofílicas e depois verificar a capacidade de uma dessas argilas em adsorver a atrazina em meio aquoso. A partir do processo de troca catiônica, promoveu-se a modificação da argila natural em argilas organofílicas, usando-se os surfactantes brometo de cetil trimetil amônio, cloreto de cetil trimetil amônio e cloreto de dodecil trimetil amônio. Para a argila *in natura*, os resultados da análise química por fluorescência de raio X apresentaram-se coerentes com os de um argilomineral esmectítico, assim como o resultado obtido pela capacidade de troca catiônica, que apresentou um valor de 80meq/100g de argila. Os dados de difração de raio X indicam diferentes expansões lamelares para as três argilas organofílicas obtidas quando comparadas à argila *in natura*, comprovando a presença dos sais quaternários de amônio no espaço interlamelar. Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar formação de aglomerações. Também foi verificada uma diminuição da área superficial específica demonstrando menor acessibilidade aos espaços lamelares devido à presença dos surfactantes. As análises termogravimétricas foram realizadas numa taxa constante de aquecimento até 1000°C, obtendo-se perfil de variação negativa em todas as argilas, sendo possível constatar a perda de água e dos surfactantes gradativamente. O inchamento de Foster mostrou forte favorecimento de adsorção de solventes de características apolares, confirmando o caráter organofílico. Além disso, a adsorção da atrazina na argila organofílica escolhida foi bem maior se comparada com a argila *in natura*, evidenciando o potencial de uso desses materiais como alternativa aos tratamentos existentes para remoção de compostos orgânicos de água.

**Palavras-chave:** Argilas, Surfactantes, Sais Quaternários de Amônio, Argilas Organofílicas, Atrazina, Adsorção.

## ABSTRACT

Organophilic clays prepared from quaternary ammonium salts stand out as adsorbents for the separation of organic compounds from water. Thus, the purpose of this work was to prepare and characterize three different types of organophilic clays and then to verify the ability of one of these clays to adsorb atrazine in aqueous medium. From the cation exchange process, the natural clay was modified in organophilic clays, using cetyl trimethyl ammonium bromide, cetyl trimethyl ammonium chloride and dodecyl trimethyl ammonium chloride surfactants. For the clay *in natura*, the results of the chemical analysis by X-ray fluorescence were coherent with those of a smectite clay, as well as the result obtained by the cation exchange capacity, which presented a value of 80meq / 100g of clay. The X - ray diffraction data indicate different lamellar expansions for the three organophilic clays obtained when compared to the *in natura* clay, proving the presence of quaternary ammonium salts in the interlamellar space. Scanning electron microscopy showed the formation of agglomerations. It was also verified a decrease of the specific surface area demonstrating less accessibility to the lamellar spaces due to the presence of surfactants. The thermogravimetric analyzes were carried out at a constant heating rate up at 1000°C, obtaining a negative variation profile in all the clays, being possible to verify the loss of water and surfactants gradually. The Foster swelling showed strong favoring of adsorption of solvents of nonpolar characteristics, confirming the organophilic character. In addition, the adsorption of atrazine in the chosen organophilic clay was much higher when compared to the *in natura* clay, evidencing the potential of using these materials as an alternative to the existing treatments for the removal of organic compounds from water.

**Keyword:** Clays, Surfactants, Quaternary Ammonium Salts, Organophilic Clays, Atrazine, Adsorption.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	17
1.1 Argilas .....	19
1.2 Argilas modificadas: argilas organofílicas .....	23
1.3 Atrazina .....	27
1.4 Adsorção .....	29
1.5 Aplicação das argilas organofílicas na adsorção da atrazina .....	33
1.6 Principais técnicas utilizadas na caracterização das argilas .....	34
1.6.1 Capacidade de Troca Catiônica (CTC) .....	34
1.6.2 Difração de raios X (DRX) .....	35
1.6.3 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR) .....	37
1.6.4 Termogravimetria (TG) .....	38
2. OBJETIVOS .....	39
3. METODOLOGIA .....	40
3.1 Análises preliminares da argila bento gel .....	40
3.1.1 Determinação da capacidade de troca catiônica da argila .....	40
3.1.2 Análise química por fluorescência de raio x .....	41
3.2 Preparo das argilas organofílicas .....	42
3.2.1 Realização do ensaio de inchamento de Foster das argilas .....	44
3.3 Caracterização das argilas in natura e organofilizadas .....	44
3.3.1 Análises de difração de raio x .....	45
3.3.2 Análises de infravermelho .....	45
3.3.3 Análises termogravimétrica e termogravimetria derivada .....	46
3.3.4 Análises de área superficial .....	46
3.3.5 Análises de microscopia eletrônica de varredura .....	47
3.4 Verificação da adsorção do contaminante .....	47
3.4.1 Obtenção da curva de calibração .....	48

3.4.2	Ensaio de adsorção da argila <i>in natura</i> e da argila organofilizada.....	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
4.1	Análises preliminares da argila bento gel.....	50
4.1.1	Capacidade de troca catiônica da argila .....	50
4.1.2	Composição química por fluorescência de raio X.....	50
4.2	Preparo das argilas organofílicas .....	51
4.2.1	Ensaio de inchamento de Foster das argilas.....	53
4.3	Caracterização das argilas <i>in natura</i> e organofilizadas.....	57
4.3.1	Difratometria de raios X .....	57
4.3.2	Infravermelho com transformada de Fourier.....	61
4.3.3	Termogravimetrias TG e DTG .....	63
4.3.4	Área superficial .....	65
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura .....	66
4.4	Verificação da adsorção do contaminante .....	68
4.4.1	Curva cromatográfica.....	68
4.4.2	Adsorção das argilas <i>in natura</i> e organofilizada .....	70
5.	CONCLUSÃO .....	76
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	78



## 1. INTRODUÇÃO

Muitos materiais desenvolvidos nos mais diversos campos da ciência foram possíveis devido ao melhor aproveitamento de suas propriedades e a superação dos limites dos seus usos nas formas mais clássicas, por meio do aprimoramento de tecnologias e da obtenção de novos materiais.

Sob essa ótica, os materiais argilosos apresentam-se como um grande promissor na otimização dos materiais em virtude, principalmente, de seu baixo custo e sua disponibilidade. Embora as argilas possuam diversas aplicações, muitas delas só são possíveis após sua modificação superficial.

Neste contexto, inserem-se as argilas organofílicas, uma vez que estendem as potencialidades dos seus componentes individuais, disponibilizando produtos com propriedades mais avançadas.

Uma das modificações é a organofilização da argila, que consiste em introduzir moléculas de surfactante catiônico no espaço interlamelar da argila hidrofílica, tornando assim a argila organofílica.

Assim, as argilas organofílicas apresentam uma grande afinidade por compostos orgânicos, característica esta não apresentada na sua forma natural.

Dentre seus diversos usos, destaca-se nos últimos anos a utilização destas argilas como adsorvente na clarificação de óleos, no tratamento de águas residuais e na retenção de agroquímicos.

Por outro lado, com a crescente demanda por alimentos, as agroindústrias vêm implantando técnicas de cultivo que visam uma maior produtividade, lançando mão de técnicas que auxiliam no controle de pragas e espécies de plantas que atrapalham o cultivo de determinada plantação.

Para isso, introduzem os agrotóxicos no processo de cultivo, muitas vezes usado de forma indiscriminada. Com isso, corre-se o risco de acarretar um aumento da poluição por estes produtos.

A atrazina é um pesticida amplamente usado no Brasil na erradicação de ervas daninhas, trazendo assim atenção voltada para minimização de possíveis problemas ambientais, uma vez que este produto pode ser carregado do solo para os rios, contaminando a água, um bem natural que precisa ser conservado.

Face ao exposto, surgiu neste trabalho o interesse de aplicar as argilas organofílicas, excelentes adsorventes orgânicos, na remoção de atrazina em águas.

Para isso, foram preparadas via troca catiônica três argilas organofílicas com o objetivo de comparar sua eficiência na remoção deste contaminante.

## 1.1 Argilas

As argilas são materiais muito versáteis e abundantes, sendo utilizadas como matéria-prima para diversas aplicações, como materiais de construção, cerâmicas, papéis, perfuração de petróleo, indústria farmacêutica, além da sua utilização como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores, trocadores iônicos e outras, dependendo da propriedade específica que ela apresenta. (SILVA, *et al.*, 2002) e (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

Conceitualmente, caracterizam-se por serem materiais naturais de granulação bastante fina, com diâmetro normalmente inferior a 2  $\mu\text{m}$ , de aspecto terroso e que apresentam certa plasticidade quando em contato com a água (SANTOS, 1989).

Do ponto de vista químico, as argilas são constituídas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, além de possuir quantidades apreciáveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos, podendo ainda conter matéria orgânica e outras impurezas. (SANTOS, 1989) e (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

Já do ponto de vista mineralógico, as argilas são formadas por partículas cristalinas extremamente pequenas de minerais específicos, denominados argilominerais, e por outros minerais ou materiais que podem estar associados como quartzo, mica, feldspato, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, calcita e matéria orgânica. (ABREU, 1973) e (SANTOS, 1989).

De acordo com ABREU (1973), para definir a aplicação de uma argila, algumas propriedades gerais são interessantes conhecer, tais como:

- ✓ 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 ficam 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. A contração varia com a natureza das argilas, mas é maior naquelas que apresentam partículas mais finas.
- ✓ Refratariedade: propriedade na qual a estrutura não é modificada quando submetida a altas temperaturas. As argilas de alto ponto de fusão são chamadas refratárias e correspondem às de natureza caulínica. Já as montmorilonitas e as illitas têm menor ponto de fusão.

Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura deles. Existem, aproximadamente, 45 tipos de argilominerais que são cristalograficamente diferentes, tendo cada um nome específico e que são estudados em grupos.

Os argilominerais cristalinos são subdivididos nas seguintes classes gerais: silicatos cristalinos com reticulado em camadas ou lamelar e silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar, que são os mais interessantes para a preparação de argilas organofílicas devido as lamelas existentes, possuem dois grades principais grupos: camada 1:1 (dimórficos), camadas 2:1 (trimórficos) (SANTOS, 1989).

O termo 1:1 e 2:1 é devido, respectivamente, ao número de camadas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e de octaedros de hidróxidos de Al ou Mg que entram na constituição da cela unitária do reticulado cristalino do argilomineral.

Assim, divide-se:

- ✓ Argilominerais 1:1 - grupo da caulita e grupo das serpentinas;
- ✓ Argilominerais 2:1 - grupo das micas, grupo das esmectitas (montmorilonitas), grupos das vermiculitas, grupo das cloritas etc.

Uma característica fundamental dos argilominerais é a existência de uma carga líquida negativa em suas camadas devido normalmente a substituições que ocorrem do silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) na folha tetraédrica por alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), da mesma forma o alumínio na folha octaédrica é substituído por magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ou ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

A substituição de um átomo de valência maior por outro de valência menor gera uma deficiência de carga positiva nas camadas das partículas, ou seja, carregada negativamente. Essas substituições não causam distorção na estrutura da lamela,

pois os átomos envolvidos possuem tamanhos similares, por isso, são camadas de substituições isomórficas.

A implicação destas substituições é a neutralização das cargas residuais, que foram geradas pela troca desses íons, por alguns cátions. (COSTA, 2009) e (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

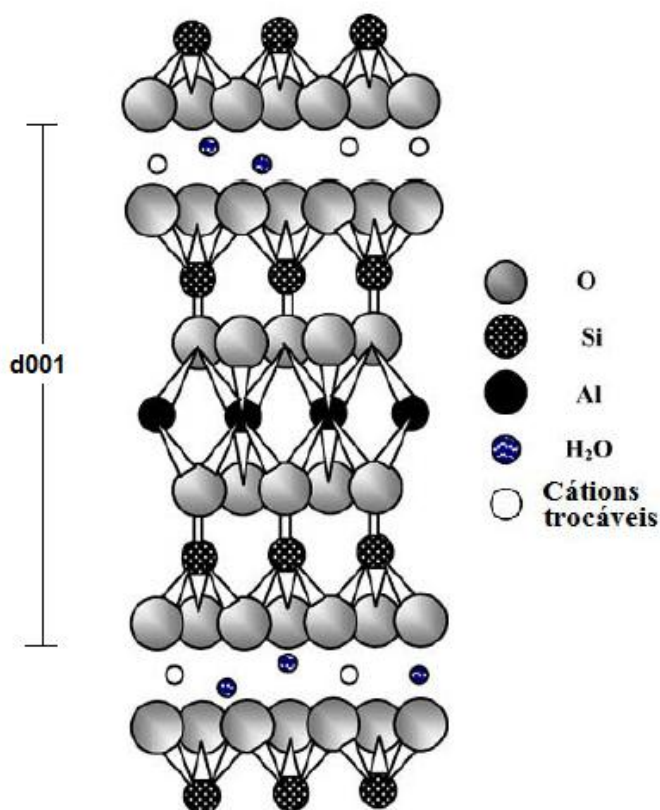
O excesso de carga negativa nas camadas é compensado pela presença de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos nas superfícies da argila. Em água, esses cátions são facilmente trocados por outros cátions presentes na suspensão, por isso são chamados de cátions trocáveis.

A capacidade de troca iônica é uma propriedade relevante das argilas e sua característica físico-química depende da natureza desses íons trocáveis.

Os principais grupos de argilominerais são a illita, a caulita e as esmectitas, sendo que a diferença fundamental entre eles está no tipo de estrutura e nas substituições que esta permite. (COSTA, 2009) e (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

As esmectitas caracterizam-se por terem dentro de sua estrutura cristalográfica o alumínio substituído parcial ou totalmente por outros íons, principalmente o  $Mg^{2+}$  e o  $Fe^{3+}$ . E os cátions neutralizantes nesses argilominerais são geralmente o sódio, cálcio e potássio. (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

A Figura 1 mostra a organização das folhas tetraédricas e octaédricas das esmectitas (2:1) e o espaçamento basal d001 (espaço interlamelar).



**Figura 1.** Estrutura das esmectitas (montmorilonita). Fonte: Adaptado (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

As esmectitas possuem aproximadamente 33% de cátions de substituição em sua estrutura molecular (Figura 1), cuja neutralidade é obtida por adsorção de cátions trocáveis (anidros ou hidratados) no espaço interlamelar, promovendo a capacidade de cátions trocáveis nestas estruturas (capacidade de troca de cátions reversíveis). Normalmente os cátions reversíveis são:  $\text{Na}^+$ ;  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ; raramente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  (SILVA, *et al.*, 2002) e (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008).

As argilas bentoníticas, ou simplesmente bentonitas, são qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral do grupo das esmectitas.

No espaço entre as camadas dessas argilas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os cátions trocáveis, que podem ser  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e/ou  $\text{Na}^+$ .

Quando o cátion predominante é o  $\text{Ca}^{2+}$ , a argila é denominada de bentonita cálcica. Quando o cátion é o  $\text{Na}^+$ , recebe a denominação de bentonita sódica. E, por fim, quando predominam o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , denomina-se bentonita policatiônica.

As argilas que possuem o  $\text{Na}^+$  como cátion predominante, apresentam a propriedade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque o  $\text{Na}^+$  permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas,

umentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é mais limitada.

As bentonitas brasileiras são policatiônicas e, para transformá-las em sódicas, é feita a ativação destas argilas com carbonato de sódio. O processo se dá com a precipitação do cálcio na forma de  $\text{CaCO}_3$  e o sódio passa a ocupar seu lugar, promovendo o inchamento necessário.

De maneira geral, as argilas bentonitas possuem alta capacidade de troca catiônica e apresentam uma intensa expansão quando estão em contato com a água, tornam-se duras e rígidas após a secagem, adquirindo dureza semelhante à do aço quando submetidas a temperaturas acima de  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . (NETO, *et al.*, 2006).

As propriedades tecnológicas mais interessantes e importantes das argilas são a capacidade de troca de cátions, o grau de expansão, o alto poder de adsorção e a resistência à temperatura e solventes. Devido a estas características, as argilas bentonitas têm uma relevante aplicabilidade na obtenção de argilas organofílicas para diversos usos.

## 1.2 Argilas Modificadas: Argilas Organofílicas

As argilas esmectitas podem sofrer basicamente três tipos de modificações: a ácida, a sódica e a organofilização.

A modificação ácida, ou ativação ácida, é um dos tratamentos químicos mais usualmente realizados nas argilas, o qual consiste na exposição da argila a soluções de ácidos inorgânicos, normalmente HCl ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (SANTOS, 1989) e (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

Esse tratamento elimina algumas impurezas das argilas, substituído por exemplo o cálcio dos carbonatos e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

A modificação sódica, ou sodificação, promove a substituição de cátions trocáveis presentes na argila por cátions sódio. Usa-se principalmente esse tratamento para aprimorar as propriedades de algumas argilas esmectitas que, quando são colocadas em meio aquoso, não apresentam expansão significativa na distância interlamelar  $d_{001}$ , pois os cátions trocáveis originais não se hidratam o suficiente para modificarem

o espaçamento basal. (SANTOS, 1989) e (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

O processo de obtenção das argilas esmectitas sódicas, foi proposto pela primeira vez por Hofmann e Endell em 1936, o qual consiste na adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em solução aquosa contendo a argila sob agitação. (SANTOS, 1989).

No Brasil, a grande maioria das esmectitas são cálcicas sendo, portanto, o processo de substituição dos “cátions trocáveis” fundamental para a sua comercialização.

Já a organofilização baseia-se na adição de sais orgânicos, geralmente sais quaternários de amônio de cadeia longa, em dispersões aquosas com argilas esmectitas, que na maioria das vezes são sódicas. (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

Após a troca catiônica, as argilas passam a dispersar e expandir em meios orgânicos e a possuir caráter hidrofóbico, o qual dependerá do grau de substituição catiônica (MENEZES, *et al.*, 2008) e (GRUNDGEIGER, *et al.*, 2015).

Em síntese, argilas organofílicas são basicamente argilas contendo moléculas orgânicas intercaladas entre suas camadas estruturais. A origem das argilas e o tipo dos surfactantes (modificadores) são os principais fatores na alteração das propriedades físicas e químicas destes materiais.

O objetivo principal desta modificação da superfície da argila, de acordo com os pesquisadores PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ (2008), é desenvolver materiais para aplicações tecnológicas e para áreas da nanotecnologia. De acordo com estes autores, as argilas bentonitas ou bento gel são as mais utilizadas para este fim.

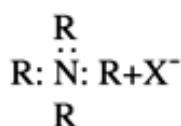
Para a modificação da argila natural em argilas organofílicas, existem diversas rotas de síntese que, conforme BERGAYA e LAGALY (2001), destacam-se as seguintes:

- Troca de íons por íons de sais quaternários de amônio;
- Adsorção ou interações íon-dipolo;
- Troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos;
- Reação com ácidos;
- Pilarização com cátions metálicos.
- Polimerização interlamelar ou intra-partícula;
- Desidroxilação e calcinação;



A organofiliação com sais quaternários de amônio promove a funcionalização da superfície da argila, para que haja uma maior interação entre a argila e a molécula orgânica (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008).

Os sais quaternários de amônio (Figura 2) mais utilizados para a preparação destas argilas são de cadeias longas e representam o estado final de alquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram ligados covalentemente ao átomo de nitrogênio e, a carga positiva deste átomo é neutralizada geralmente por um halogênio ( $X^-$ ), mais comumente o  $Cl^-$  e o  $Br^-$ .



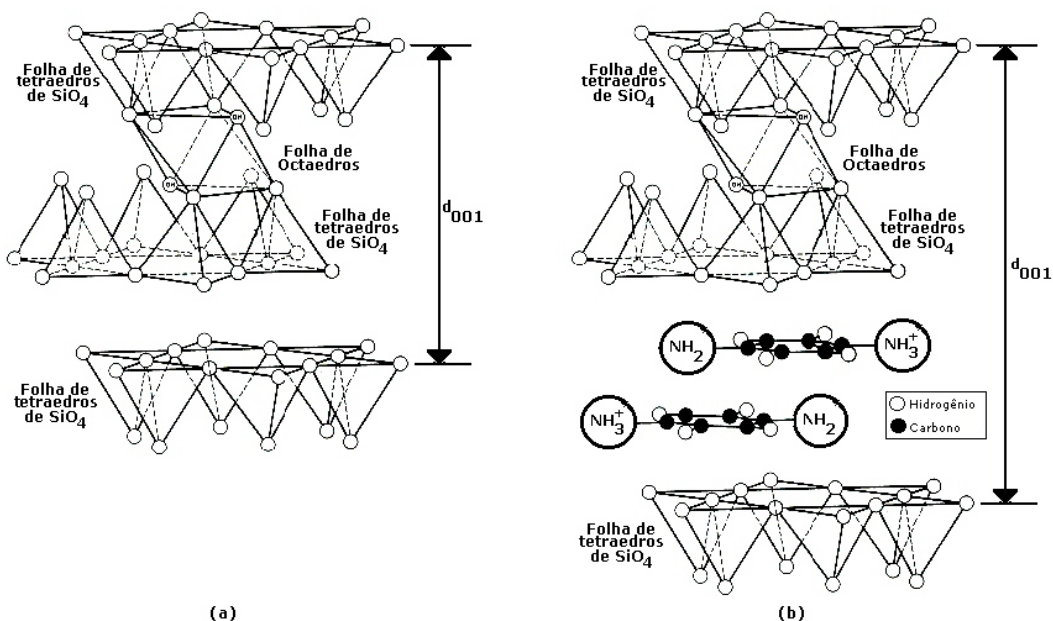
**Figura 2.** Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, sendo R o radical orgânico e  $X^-$  o halogênio.

Na Tabela 1 constam os sais mais usados na preparação das argilas organofílicas.

**Tabela 1.** Sais quaternários de amônio mais usados para preparação das argilas. Fonte: Adaptado de PAIVA, *et al.* (2008).

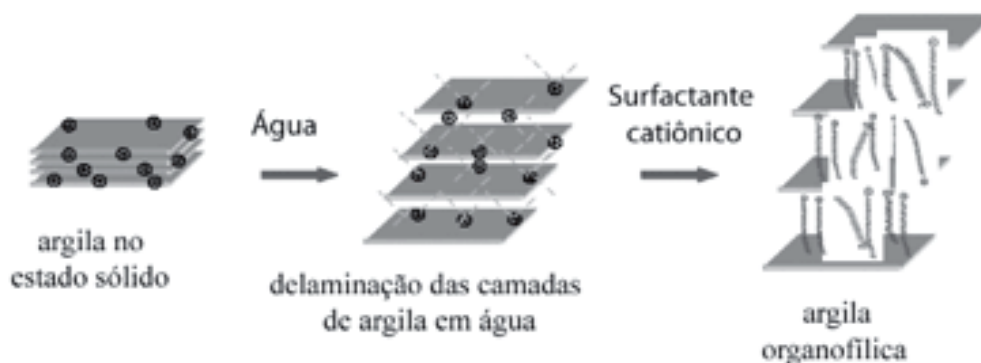
Sais quaternários	Fórmula química
Haleto de diestearil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2N^+]X^-$
Haleto de dialquil dimetil amônio	$[(CH_3)_2R_2N^+]X^-$
Haleto de alquil benzil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)RN^+]X^-$
Haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})(C_2H_4OH)N^+]X^-$
Haleto de alquil trimetil amônio	$[(CH_3)_3RN^+]X^-$
Haleto de cetil trimetil amônio	$[(C_{16}H_{33})N^+(CH_3)_3]X^-$

Como já mencionado, a intercalação de moléculas orgânicas ocasiona uma expansão dos planos d001 da argila, ou seja, o espaçamento entre as camadas (Figura 3), um aumento consequentemente dos sítios ativos e sua natureza é alterada para organofílica (hidrofóbica), permitindo assim diversas aplicações que não se conseguia com a argila *in natura*.

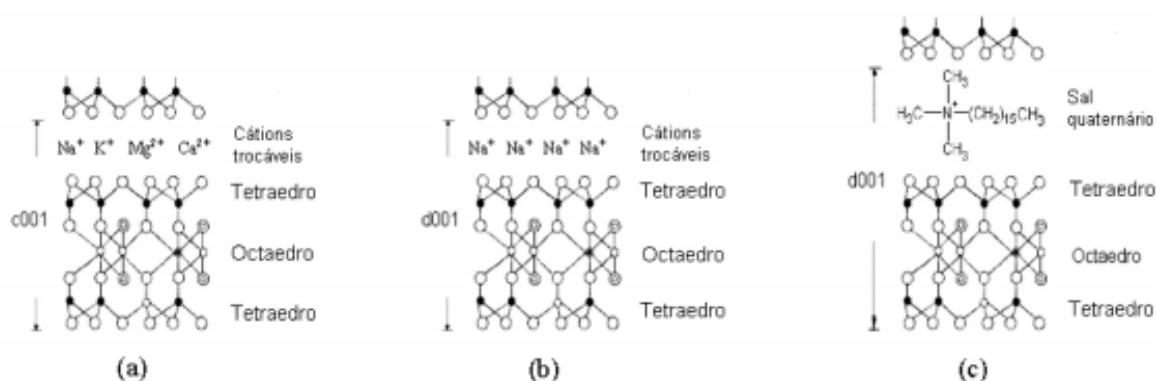


**Figura 3.** Aumento do distanciamento basal  $d_{001}$ . Em (a) empilhamento da estrutura cristalina da argila. Em (b) a mesma estrutura com intercalação de um sal quaternário de amônio. Fonte: Adaptado (HANNA, *et al.*, 2005).

Dentre as rotas de preparo de argilas organofílicas esmectitas, destaca-se a técnica de troca de íons, onde geralmente os cátions  $\text{Na}^+$  que se encontram entre as lâminas da estrutura da argila são substituídos por cátions orgânicos, os surfactantes catiônicos (Figuras 4 e 5). Esta etapa é crucial para que ocorra realmente a intercalação destas moléculas do surfactante na argila, tornando a organofilização efetiva.



**Figura 4.** Ilustração esquemática da troca de cátions da argila. Fonte: PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ (2008).



**Figura 5.** Troca de cátions da argila para obtenção das argilas organofílicas. Em (a) argila *in natura*. Em (b) processo de sodificação. Em (c) processo de organofilização. Fonte: adaptado de CAVALCANTI *et al.*, (2010).

### 1.3 Atrazina

O consumo de produtos químicos na agricultura é crescente nas últimas décadas, principalmente quanto ao consumo de pesticidas que, desde 2005, garante ao Brasil título de maior consumidor mundial de agrotóxicos, seguido pelos Estados Unidos. E isso se torna alarmante em diversos aspectos, em especial à contaminação do meio ambiente (SOUZA, *et al.*, 2016).

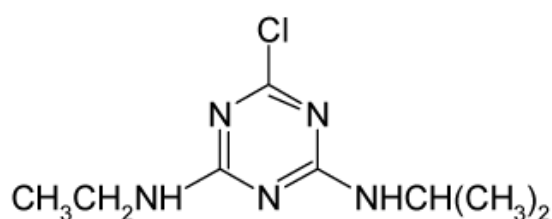
Ocupar este ranking mundial não é muito complicado, pois além de permitir o uso de alguns pesticidas proibidos em outros países, o Brasil ainda contempla os fabricantes destas substâncias com a exoneração de alguns impostos.

Por outro lado, os agrotóxicos são considerados extremamente importantes no modelo de desenvolvimento da agricultura no país, tornando-se necessários.

Em decorrência disto, tanto em relação à sua toxicidade quando à escala de uso no Brasil, estas substâncias possuem uma ampla cobertura legal no Brasil, como a Lei nº 7802/89, regulamentada pelo Decreto nº 4074/02, que rege o processo de registro de um produto agrotóxico. Mas a problemática toda envolvida está na fiscalização e no controle do seu uso.

Dos vários pesticidas utilizados e encontrados no meio ambiente, destaca-se a atrazina, que é um herbicida da classe das triazinas muito aplicado em cultivo de milho, cana-de-açúcar, sorgo, café, cacau, banana, chá, abacaxi, seringueira e sisal. No Brasil, o seu consumo anual gira em torno de 100 toneladas e, nos EUA, de 80 toneladas. (SOUZA, *et al.*, 2016) e (CARMO, *et al.*, 2013).

A atrazina é um derivado nitrogenado com simetria no anel heterocíclico que, junto a sua distribuição eletrônica, torna-se uma molécula bastante estável (Figura 6). Seu nome oficial é 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, sendo um sólido cristalino e branco, com grupos químicos que lhe conferem certo grau de basicidade.



**Figura 6.** Estrutura molecular da atrazina e nome segundo IUPAC. Fonte: (SENE, *et al.*, 2010).

Segundo DORES e DE-LAMONICA-FREIRE (1999), a atrazina é um contaminante em potencial para os mananciais e águas de abastecimento e potenciais lixiviadores para água subterrânea, em virtude das suas características físico-químicas, tais como; hidrólise lenta, solubilidade moderada a baixa em água e alta em solventes orgânicos, baixa pressão de vapor, baixa constante de Henry, que favorece o escoamento e a movimentação na fase aquosa do solo. Seu coeficiente de partição o caracteriza como herbicida lipofílico, com capacidade de adsorção pela matéria orgânica e tecidos animais. Além disso, apresentam baixa taxa de biodegradação em água, sendo considerado um composto persistente. (SOUZA, *et al.*, 2016)

Por conter cloro em sua estrutura, a atrazina e seus metabólitos são substâncias capazes de causar desregulação endócrina em humanos e ser tóxico também para microrganismos. Estudos relatam que a exposição à atrazina traz problemas ligados a disfunção reprodutiva em anfíbios, peixes, répteis e mamíferos. (CARMO, *et al.*, 2013).

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, a US EPA, considera a

atrazina como provável substância carcinogênica uma vez que tem atividade endócrina, mas a relação segura entre a exposição por atrazina e certos tipos de câncer não é fácil de ser obtida. Nesse âmbito, usando dados epidemiológicos, foi relacionado o potencial risco de câncer de mama com o consumo de água contaminada por atrazina. Apesar de esses herbicidas terem baixa toxicidade e moderado risco ambiental, os dados epidemiológicos mostraram que essas substâncias podem apresentar certa toxicidade crônica. (CARMO, *et al.*, 2013), (GRUNDGEIGER, *et al.*, 2015) e (JAVARONI, *et al.*, 1999).

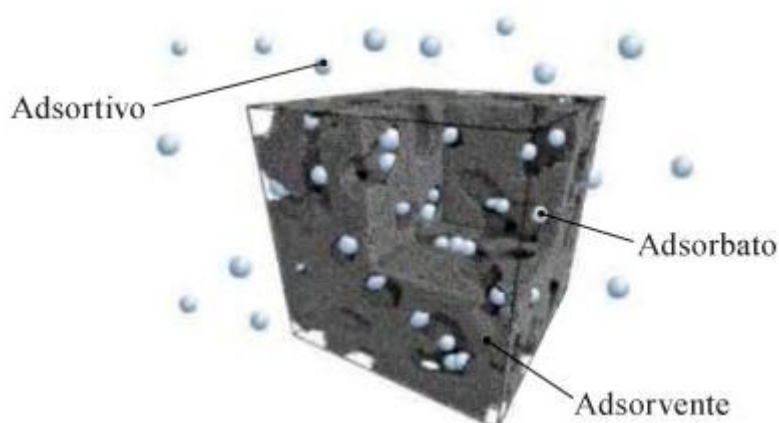
Em outubro de 2000, uma diretiva da União Europeia incluiu a atrazina em uma lista de 76 substâncias poluentes prioritários e seu uso foi banido em diversos países. (SOUZA, *et al.*, 2016) (GRUNDGEIGER, *et al.*, 2015). No Brasil seu uso é aceito e, conforme CONAMA nº357/2005, o valor máximo permitido desta substância nos mananciais é de 2µg/L.

E, como agravante, os tratamentos convencionais de água não conseguem remover totalmente a atrazina, desta forma este poluente permanece presente na água distribuída para consumo humano. (SOUZA, *et al.*, 2016). Havendo assim a necessidade de outros tratamentos para polimento da água de abastecimento que sejam viáveis para sua adoção.

## 1.4 Adsorção

Adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas presentes em um fluido se concentram sobre a superfície de um sólido em contato com este fluido. Segundo RUTHVEN (1984), neste processo as moléculas são atraídas para a zona interfacial, devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

No processo de adsorção existe a presença do adsorvente, sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção; a do adsorvato, espécie química retida pelo adsorvente; e a do adsortivo, o fluido em contato com o adsorvente (Figura 7).



**Figura 7.** Agentes do processo de adsorção. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAgYykAF/sistema-horizontal-leito-fixo-na-remocao-residuos-farmaceuticos-efluentes-pequenos-geradores?part=4>.

Em função das interações, ou seja, das forças envolvidas na retenção de espécies químicas na superfície do adsorvente, a adsorção pode ser classificadas como fisissorção (adsorção física) ou quimissorção (adsorção química).

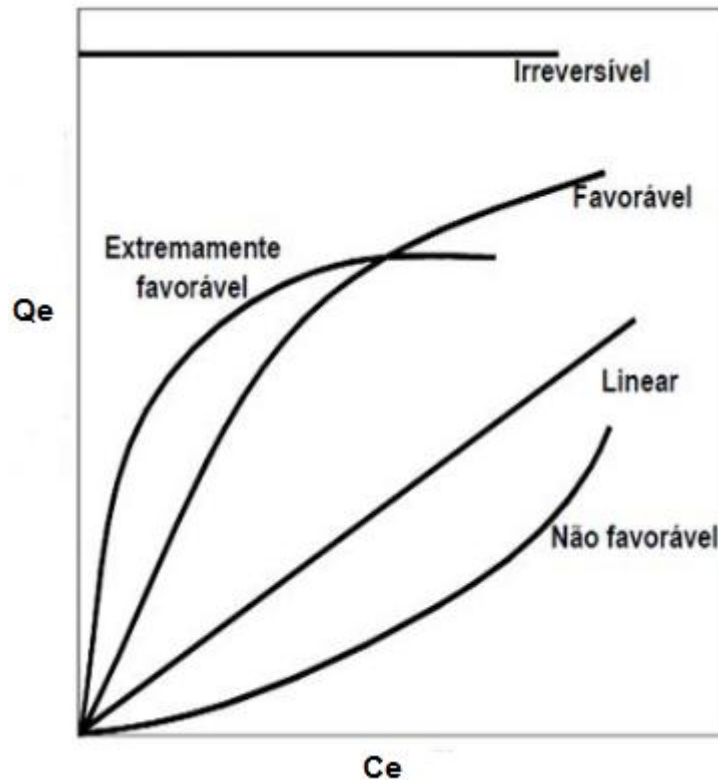
Na adsorção física, os fenômenos envolvidos são de atração por forças de *Van Der Waals*, resultante da interação fraca entre a superfície do adsorvente e os adsorvatos dissolvidos em meio líquido. Há ainda interações moleculares que envolvem dipolos permanentes, dipolos induzidos ou interações de quadrupolo.

Já na adsorção química, ocorre uma interação entre o adsorvente e o adsorbato por meio de uma ligação química, de modo a ser mais forte que a adsorção física. Para sua aplicação é necessária uma temperatura mais elevada que a da adsorção física, pois envolve um rearranjo dos elétrons do adsorbato que interagem com o sólido adsorvente, tendo como consequência maior a formação de uma efetiva ligação química.

Um conceito importante nos fenômenos de adsorção são as isotermas de adsorção, pois nelas pode-se descrever o equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração da solução contendo o adsorbato em pressão e temperatura constante. As isotermas nos fornecem uma estimativa de quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá. (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

A Figura 8 mostra os diferentes comportamentos das isotermas de adsorção. Isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. Isotermas côncavas

são favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. Já isotermas convexas são desfavoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações.



**Figura 8.** Diferentes comportamentos das isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de DUARTE-NETO, *et al.*, 2014.

Muitos autores para representar processos de adsorção fundamentaram suas teorias e modelos através de isotermas, dentre elas a de Langmuir e a de Freundlich, principalmente no ramo da fisissorção.

As isotermas, como a de Langmuir derivada teoricamente ou a de Freundlich derivada empiricamente, podem ser representadas por equações matemáticas que relacionam diretamente a massa adsorvida em função da concentração do adsorvato (fase líquida) ou da pressão (fase gasosa). (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014), (DI BERNARDO, 2005) e (VAZZOLER, 2005).

A isoterma de Langmuir foi a primeira isoterma desenvolvida e muitos outros modelos propostos posteriormente tiveram ela como fonte de referência. Neste modelo admite-se que:

- ✓ no equilíbrio, as velocidades de adsorção e de dessorção são iguais;

- ✓ as moléculas adsorvidas não se movem na superfície e também não interagem com as moléculas adjacentes, ou seja, formam monocamadas que são adsorvidas na superfície;
- ✓ a superfície do adsorvato possui todos os sítios de adsorção com a mesma energia de adsorção.

A equação 1 que representa a isoterma de Langmuir é:

$$Q_e = \frac{b \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde:  $K_L$  é a constante de Langmuir, que fornece a capacidade de adsorção teórica na monocamada ( $L \cdot g^{-1}$ );  
 $b$  é uma constante de proporcionalidade;  
 $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio;  
 $Q_e$  é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente.

Para se obter graficamente os parâmetros de adsorção  $K_L$  e  $b$ , essa equação também pode ser expressa na forma linearizada pela equação 2:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (\text{eq. 2})$$

Assim, o modelo de Langmuir assume que a superfície é perfeitamente contínua e homogênea e que as interações laterais entre as espécies adsorvidas são desprezíveis.

Por outro lado, o modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas e pode ser representado pela equação 3:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{eq. 3})$$

Onde:  $Q_e$  é quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente;



$C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio

$K_F$  é a constante de Freundlich, que fornece a capacidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato;

$1/n$  é um parâmetro empírico.

Essa equação também pode ser expressa na forma linearizada, obtendo-se graficamente  $K_F$  e  $1/n$ :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{eq. 4})$$

A constante de Freundlich ( $K_F$ ) relaciona-se com a capacidade de adsorção e a constante  $n$  com a intensidade de adsorção que, na faixa de  $1 < n < 10$ , indicam uma adsorção favorável. (VAZZOLER, 2005).

## 1.5 Aplicação das Argilas Organofílicas na adsorção da atrazina

No sistema de tratamento de água de abastecimento até existem alguns processos secundários de tratamento biológico que são utilizados para os efluentes, no entanto, não removem eficientemente determinados compostos químicos, como hormônios, compostos fenólicos, herbicidas entre outros que podem estar presentes mesmo em pequenas concentrações, causando danos aos seres humanos (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008).

Até agora, vários processos físicos, químicos e biológicos evoluíram para o tratamento de água. Entre eles, a adsorção destaca-se por ser uma alternativa interessante, econômica e efetiva (GRUNDGEIGER, *et al.*, 2015).

Em se tratando de processos de tratamento de água por adsorção, o carvão ativado tem grande relevância devido à sua estrutura altamente porosa e grande área superficial. E, devido a essas características, provou ser um adsorvente eficiente para remoção de uma ampla gama de poluentes aquosos. No entanto, o carvão ativado tem algumas desvantagens, como alto custo de compra e regeneração e

susceptibilidade a grandes moléculas (GRUNDGEIGER, *et al.*, 2015).

Neste contexto, o uso de argila como adsorventes passou a ter uma atenção especial nos últimos anos, principalmente para remoção de contaminantes orgânicos das águas residuais. E isso se evidencia por causa da sua grande disponibilidade, baixo custo, estabilidade ambiental, boas propriedades de adsorção e permuta iônica. (GRUNDGEIGER, *et al.*, 2015).

Além das diversas aplicações tecnológicas, as argilas organofílicas são bastante utilizadas como materiais adsorventes pois possuem alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas. Por este fato, tornam-se materiais promissores no tratamento e controle ambiental (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008).

Ainda, estudos destacam que as argilas apresentam poder adsorvente, sendo aplicadas como peneiras moleculares, como agentes descorantes etc. Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal ou molécula adsorvida, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada. E, dentre os argilominerais, as esmectitas são as mais estudadas na síntese de argilas organofílicas e no processo de adsorção de contaminantes da água. (GRUNDGEIGER, *et al.*, 2015), (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008) e (ARAÚJO, *et al.*, 2009).

## **1.6 Principais técnicas utilizadas na caracterização das argilas**

### **1.6.1 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)**

As argilas possuem a propriedade de reagir química e reversivelmente com cátions devido ao fato de apresentarem com uma carga negativa em sua superfície externa, acarretada principalmente pelas substituições isomórficas dentro do cristal dos argilominerais.

Os cátions naturalmente presentes são  $H^+$  ou  $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , podendo estes serem trocáveis por outros cátions, como  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ . O íon  $Na^+$  tem a capacidade de trocar totalmente o  $Ca^{2+}$  natural do argilomineral

(SANTOS, 1989).

A análise de CTC é aplicada para caracterizar o argilomineral predominante na argila ou para confirmar este argilomineral, quando já previamente se conhece a origem da argila.

Para se determinar a CTC, realiza-se geralmente o tratamento da argila com acetato de amônio, por diversas vezes, permitindo que todos os cátions trocáveis sejam substituídos pelo íon amônio. A este processo, dá-se o nome de método do nitrogênio amoniacoal.

Depois elimina-se o excesso desta solução lavando com álcool a argila. Esta amostra de argila é transferida para um frasco Kjeldahl e tratada com solução de hidróxido de sódio. A amônia ( $\text{NH}_3$ ) liberada na forma gasosa é recolhida e após a destilação a solução é titulada com ácido de concentração conhecida.

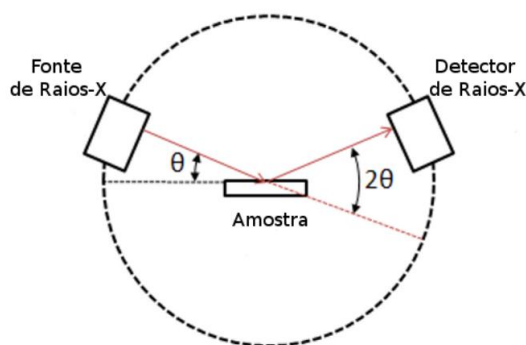
A capacidade de troca de cátions de um argilomineral é normalmente expressa em miliequivalentes por 100g do argilomineral seco. De acordo com Santos (1989), a faixa usual da CTC das esmectitas é de 80 a 150 meq/100g.

Só para exemplificar, a CTC das caulitas é na faixa de 3 a 15 meq/100g e das cloritas de 10 a 40 meq/100g (SANTOS, 1989). Por isso, as esmectitas são tão interessantes no preparo de argilas organofílicas, ou seja, este tipo de argilomineral possui maior capacidade de troca de cátions, facilitando e maximizando assim a entrada de cátions orgânicos, se comparados a outros argilominerais.

### **1.6.2 Difração de raios X (DRX)**

Os raios X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano, e sua produção está associada à perda de energia de elétrons, no entanto, a quantidade de energia requerida para produzir um quantum de raios X é muito menor que aquela necessária para produzir um quantum de luz visível.

Um difratômetro de raios X possui o funcionamento básico conforme figura esquemática abaixo. Geralmente o detector está numa posição fixa ao porta amostras, de tal forma que quando gira o porta amostras e se forma um ângulo  $\theta$  entre o feixe e a superfície da amostra, o detector está num ângulo  $2\theta$ .



**Figura 9.** Funcionamento básico do difratômetro de raio X. Fonte: adaptado de SANTOS, 1989.

Os detectores registram apenas com intensidade os ângulos que são relevantes, ou seja, os que indicam planos cristalinos, formando assim o difratograma que é representado pelo gráfico de intensidade versus  $2\theta$ .

Pela lei de Bragg quando o material é exposto a um feixe monocromático de raios X, cada célula unitária é capaz de difratar os raios X. A frente de onda é completamente anulada, exceto nas direções em que os efeitos das células unitárias vizinhas provocam uma interferência construtiva completa. Somente nestas direções é que aparece um feixe difratado de raios X (VOSSEN, 2009).

O cálculo da distância interplanar é realizado segundo a Lei de Bragg mostrada na equação 5 (CALLISTER, 2002):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{eq. 5})$$

Onde:  $n = 1$ , para o plano d001 – ordem da difração

$\lambda = 1,5418$ , valor da radiação de cobre (tabelado) – comprimento de onda da radiação incidente

$d$  = distância entre os planos de reflexão

$\theta$  = ângulo de incidência – obtido o  $2\theta$  pelo gráfico de DRX

A verificação de que cada plano de um cristal pode se comportar como uma superfície refletora para raios X permite a avaliação e medida dos espaçamentos basais provenientes do argilomineral.

Sendo assim, nos estudos de argilas organofílicas, as difratometrias de raios X

são utilizadas para identificar a intercalação da molécula orgânica nas lamelas dos argilominerais.

Isso porque com esta técnica consegue-se determinar o espaçamento das camadas dos argilominerais mostrando a distância entre o topo de uma camada até o topo da próxima camada, que é chamada de distância basal ou interlamelar, representada pelo espaçamento  $d_{001}$ .

Assim, torna-se possível comparar as medidas dos espaçamentos basais do argilomineral antes e depois da organofilização. Quando uma molécula orgânica intercala entre as galerias da camada de argila, o espaçamento basal aumenta (VOSSEN, 2009).

Mesmo que o espaço entre as lamelas aumente, ainda existem forças atrativas entre as lamelas do silicato suficientes para mantê-las em uma estrutura ordenada, portanto, detectáveis nos raios X.

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.

### **1.6.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR)**

O termo “espectroscopia” especifica a medida da intensidade de absorção ou emissão de radiação eletromagnética, por uma amostra a ser analisada (SILVERSTEIN *et al.*, 2006).

Quando as moléculas são submetidas a essa radiação ocorre as transições entre estados quânticos, que correspondem a dois diferentes estados de energia interna. A diferença entre estes estados está relacionada com a frequência da radiação emitida ou absorvida por um quantum.

O FTIR é hoje um dos métodos mais rápidos para caracterizar os grupamentos funcionais de um composto químico. O método se aplica tanto à análise qualitativa quanto à quantitativa, de sólidos, líquidos ou gases.

Nesta técnica as quantidades requeridas de amostra são muito pequenas (da ordem de mg ou fração) e ainda a amostra não é destruída no ensaio e pode ser recuperada após a análise.

As características mais importantes de um espectro no infravermelho são os valores das frequências de absorção da molécula (bandas), que é fundamental para sua identificação ou para a interpretação do espectro, visando à caracterização de grupamentos funcionais nele presentes.

A FTIR é usada para caracterizar as argilas organofílicas pois fornece informações sobre a molécula que está presente nas lamelas do argilomineral, ou seja, do surfactante utilizado, confirmando assim a efetividade do processo de organofilização. No argilomineral *in natura* não haverá a presença destas bandas de adsorção, pois não há grupamentos orgânicos significativos em virtude de sua própria constituição.

#### **1.6.4 Termogravimetria (TG)**

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (BERTAGNOLLI, 2010).

Assim, a redução da massa da amostra, devido à formação de produtos voláteis durante a degradação a elevadas temperaturas, é monitorada em função do tempo.

A TG permite determinar a pureza e quantidade de água presente, fornecendo ainda informações sobre a estabilidade térmica, velocidades de reação e composição da amostra. Sendo este último de suma importância para permitir a verificação da presença de moléculas orgânicas na estrutura da argila.

De forma particular para as argilas organofílicas, a TG é bastante útil para avaliar a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado e também as etapas de desidratação e decomposição da argila (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008).

## 2. OBJETIVOS

Preparar e caracterizar argilas organofílicas utilizando três diferentes sais quaternários de amônio e verificar sua aplicação na remoção do contaminante atrazina.

### 2.1 Objetivos específicos

- Realizar o ensaio para determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da argila bento gel pelo método amoniacal.

- Analisar quimicamente a argila bento gel por fluorescência de raio X.

- Preparar argila organofílica pelo método da troca catiônica com três tipos de quaternários de amônio.

- Realizar o ensaio de inchamento de Foster das argilas organofílicas.

- Caracterizar a argilas bento gel através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio X (DRX), área superficial específica BET, infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG).

- Caracterizar a argila organofílica através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio X (DRX), área superficial específica BET, infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG).

- Verificar a adsorção da atrazina em água na argila *in natura* e numa argila organofílica utilizando a cromatografia HPLC.

### 3. METODOLOGIA

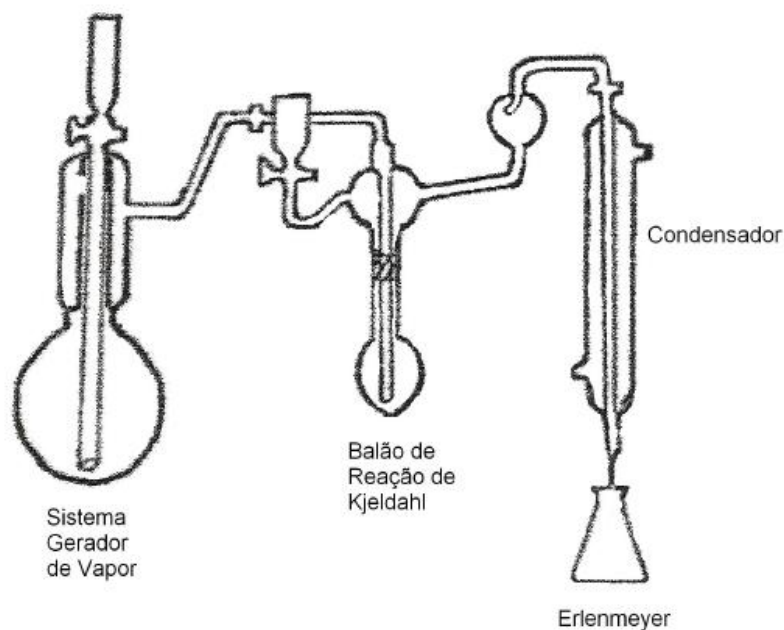
#### 3.1 Análises preliminares da argila bento gel

Nesta etapa realizou-se análises preliminares com a argila ainda não modificada para sua caracterização. A argila utilizada foi a Bento Gel oriunda de Campina Grande-PB e cedida pelo Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais da USP.

##### 3.1.1 Determinação da Capacidade de troca catiônica da argila (CTC) pelo método amoniacal

A CTC é uma propriedade importante dos argilominerais, principalmente quando se promove a modificação desta argila para serem usadas como adsorventes, onde a capacidade de troca de íons é fundamental.

Na determinação da CTC utilizou-se o tradicional método de destilação Kjeldahl, também chamado de método do nitrogênio amoniacal (Figura 10).



**Figura 10.** Esquema de destilação Kjeldahl. Fonte: PEREIRA, 2008.



Para este procedimento pesou-se 5g de argila que foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL, sendo adicionado 200 mL de acetato de amônio 3 mol/L. Com auxílio do agitador magnético, agitou-se essa mistura por 12 horas a 100 rpm. Depois centrifugou-se por 5 min a 1000 rpm. Retirou-se o sobrenadante e a argila que restou foi lavada com álcool etílico P.A para retirar o excesso de acetato de amônio e, novamente, centrifugou-se esta mistura. O sólido restante foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

Desta argila seca, pesou-se 1,5g e colocou-se num frasco Kjeldahl juntamente com 50 mL de água deionizada, 3 gotas de fenolftaleína e solução de NaOH 20% até o meio ficar levemente rosa. Acoplou-se o frasco ao sistema de destilação. Com aquecimento, a amônia foi liberada da mistura e coletada em um erlenmeyer contendo 50mL de ácido bórico a 4%, 3 gotas de vermelho de bromocresol e 3 gotas de vermelho de metila. A solução passou de vermelho para verde. Após o término da destilação, titulou-se a solução de coloração verde com HCl 0,1 mol/L, cujo fator de correção é  $f = 1,05$ .

De posse do volume gasto, calculou-se a CTC através da equação 6:

$$CTC = \frac{[Concentração\ do\ ácido\ (mol/L) \times f \times Volume\ do\ ácido\ (mL)] \times 100}{Massa\ da\ amostra\ de\ argila\ (g)} \quad (eq. 6)$$

Por esta equação, obtém-se CTC em mol/100g de argila. Mas, como o ácido utilizado é o HCl, tem-se que 1mol está para 1 equivalente-grama (eq-g). Portanto, CTC será representada em meq/100g de argila, que é a unidade mais usual.

### 3.1.1 Análise química por fluorescência de raio X

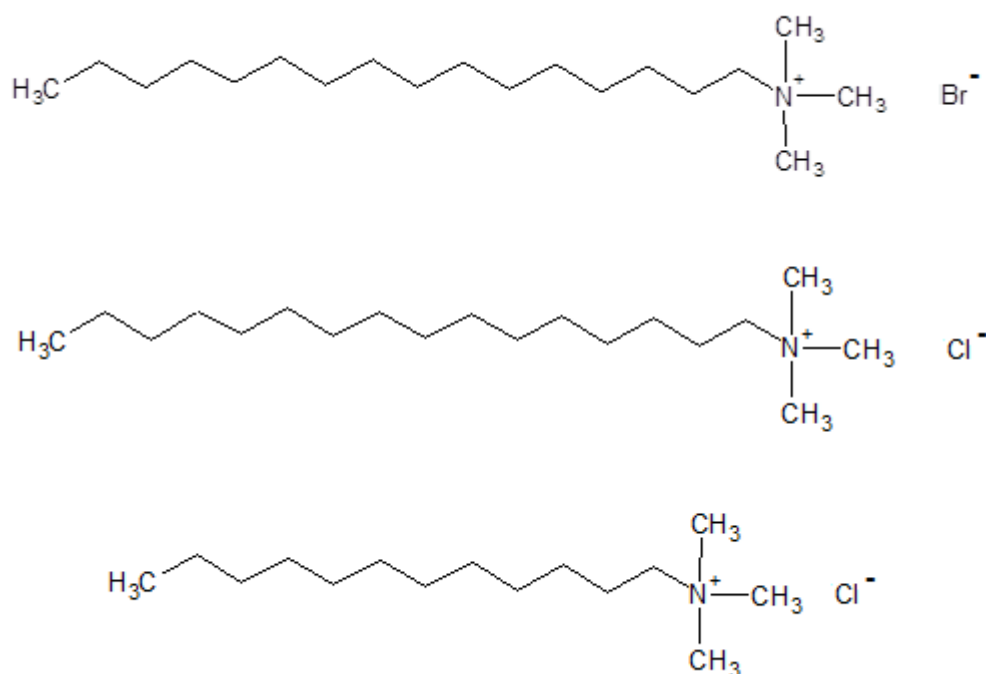
A análise química por fluorescência de raios-X é usualmente aplicada na determinação da composição química das argilas por ser prática e rápida.

Realizou-se esta análise em parceria com o laboratório de geociências e geoquímica da USP, sendo o equipamento um espectrômetro de Fluorescência de raios X Philips modelo PW2400. A pastilha com a amostra foi prensada e fundida com tetraborato de lítio.

### 3.2 Preparo das argilas organofílicas

As argilas foram preparadas a partir de suas sodificações e posterior organofilização através da adição de três sais quaternários de amônio diferentes (surfactantes catiônicos).

Os sais utilizados foram o brometo de cetil trimetil amônio, cloreto de cetil trimetil amônio e cloreto de dodecil trimetil amônio, cedidos pelo Laboratório de Físico-Química da UFES (Figura 11).



**Figura 11.** Fórmulas estruturais dos surfactantes utilizados.

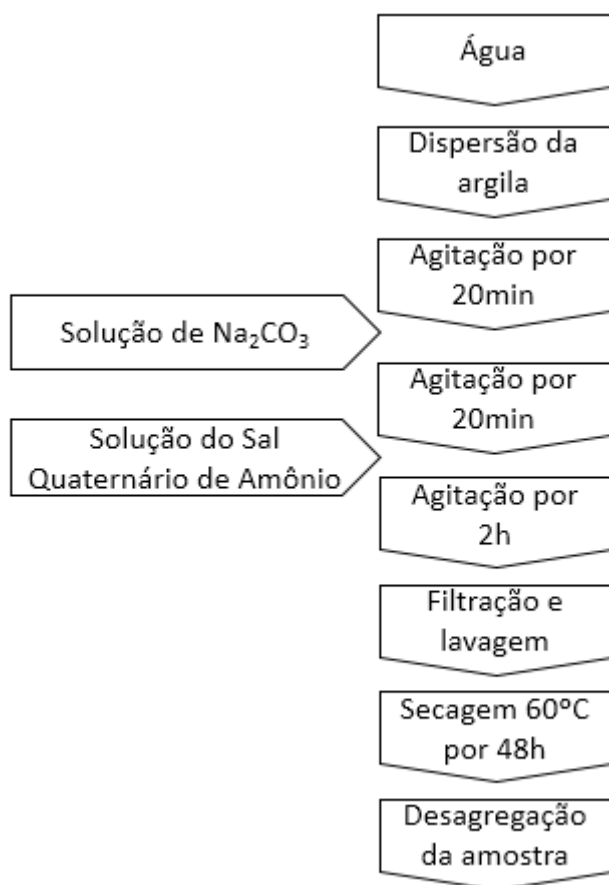
O método utilizado para a organofilização foi elaborado por VALENZUELA-DÍAZ (1994 e 2001), sendo utilizado a proporção de 60g de argila bento gel para 1500mL de água destilada e deionizada.

Esta mistura ficou sob agitação por 20 min a temperatura ambiente. Posteriormente, realizou-se a sodificação com excesso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20% e agitou-se por 20 min.

Em seguida, adicionou-se também em excesso a solução do sal do quaternário de amônio 50% e agitou-se por 2h. Tanto para carbonato de sódio, quanto para o sal do quaternário de amônio, trabalhou-se com excedente em torno de 150% da CTC.

Após a organofilização, a suspensão obtida nesse processo foi filtrada a vácuo e lavada bastante com água destilada e deionizada. O produto retido, a argila organofilizada, foi seco em estufa à 60°C por 48h, desagregado no almofariz, peneirado abaixo de 200 mesh e guardado para os futuros testes.

Assim, obteve-se três tipos de argilas organofílicas distintas denominadas A1 (brometo de cetil trimetil amônio), A2 (cloreto de cetil trimetil amônio) e A3 (cloreto de dodecil trimetil amônio), as quais foram posteriormente caracterizadas. A Figura 12 resume estas etapas.



**Figura 12.** Fluxograma das etapas de preparo das argilas organofílicas.

### 3.2.1 Realização do ensaio de inchamento de Foster das argilas *in natura* e organofílicas

A afinidade entre o intercalante presente na argila, ou seja, sal quaternário de amônio e o solvente em estudo pode ser avaliada pelo ensaio de inchamento de Foster, permitindo observar grau de inchamento da argila num solvente de polaridade ou viscosidade específica.

Este ensaio foi realizado segundo VALENZUELA-DÍAZ (1994 e 2001) e consiste em adicionar numa proveta de 100 mL, lentamente e sem agitação, 1,0 g da argila e 50 mL de alguns solventes a serem avaliados. O sistema formado foi deixado em repouso por 24 h. Observou-se então o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Após, o conteúdo da proveta foi agitado com bastão de vidro por 5 min e deixou-se novamente em repouso por 24 h. Após, mediu-se novamente o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação).

Os solventes utilizados foram gasolina comercial não aditivada, etanol P.A e água destilada.

De acordo com VALENZUELA-DÍAZ (1994) e PEREIRA (2008) e após diversos trabalhos do LMPSol-EP/USP, foram adotadas as seguintes considerações para a interpretação do tipo de inchamento (Tabela 2):

**Tabela 2.** Classificação dos inchamentos no ensaio de Foster.

Tipo de inchamento	Faixa de interesse (mL.g <sup>-1</sup> )
Sem inchamento	≤ 2
Baixo	3 - 5
Médio	6 - 8
Alto	> 8

### 3.3 Caracterização das argilas *in natura* e organofilizadas

Para a caracterização das argilas lança-se mão de diversas técnicas, que juntas se complementam, permitindo um entendimento mais amplo de suas propriedades. As técnicas escolhidas estão apresentadas abaixo e as amostras utilizadas foram secas em estufa a 60°C, desagregadas no almofariz e peneiradas em peneiras abaixo de 200 mesh.

### 3.3.1 Análises de Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica que traz informações precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos constituintes existentes na argila. Ainda, esta técnica é rápida e versátil, não podendo ser usada para minerais não cristalinos. Mas, esta limitação no caso das argilas não causa grandes problemas porque o número de minerais não cristalinos presentes é pouco significativo (SANTOS, 1989), (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008) e (PEREIRA, 2008).

Com as análises de DRX das argilas *in natura* e organofílicas obteve-se a distância basal do plano d001 por meio de cálculos baseados na lei de Braag representada pela equação 5 (CALLISTER, 2002).

A DRX é utilizada para identificar o espaçamento das camadas do silicato, pois sua morfologia de camadas empilhadas faz com que os raios X difratem mostrando a distância basal ou interlamelar (espaçamento d001). Desta forma, são comparadas as medidas dos espaçamentos basais da argila antes e depois da modificação. (SANTOS, 1989), (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008), (PEREIRA, 2008) e (VOSSEN, 2009).

Para estas análises, foi utilizado o equipamento da Bruker D8 DISCOVER do Laboratório do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), aplicando o método de varredura com  $2\theta$  variando de  $0,02^\circ$  a  $90^\circ$  e o tempo por passo foi de 1s.

### 3.3.2 Análises de infravermelho (FTIR)

Nos espectros do infravermelho as bandas de absorção que surgem são devidas à excitação das vibrações atômicas sempre que a radiação infravermelha possuir mesma energia ou frequência destas vibrações e correspondem a movimentos rotacionais ou translacionais dos átomos ou moléculas (SILVERSTEIN *et al.*, 2006).

O espectro na região do infravermelho é característico da molécula como um todo, porém, certos grupamentos de átomos dão origem a bandas que ocorrem sempre na mesma frequência, independente da estrutura da molécula.

Fundamentalmente nisso é que se pode analisar estas bandas e compará-las com as tabeladas, identificando-as. (SILVERSTEIN *et al.*,2006).

Em se tratando de argilas organofílicas, verifica-se a presença de grupamentos específicos referentes ao sal quaternário de amônio empregado, o que não é observado para a argila *in natura*.

As análises de infravermelho foram realizadas no Laboratório de Instrumentação do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), utilizando o equipamento FTIR Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR-NIR. As amostras neste equipamento foram analisadas na faixa de 4000 a 400cm<sup>-1</sup>.

### **3.3.3 Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)**

Consiste num grupo de técnicas onde as propriedades químicas ou físicas de uma substância é monitorada em função do tempo ou temperatura, sob atmosfera específica, submetido a um programa controlado de temperatura.

Tanto a análise termogravimétrica, quanto a termogravimetria derivada, a propriedade medida é a massa; sendo possível verificar desidratação, oxidação e decomposição da substância.

As análises termogravimétricas foram realizadas simultaneamente no Laboratório de Instrumentação do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), utilizando o equipamento SDT Q600-TA Instrumentos. Executou-se estas análises em atmosfera oxidante com ar sintético numa rampa de aquecimento de 20°C/min com temperatura final de 1000°C.

### **3.3.4 Análises de área superficial (BET)**

Para partículas sólidas, a área superficial é obtida usualmente através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, também conhecido por BET. Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, normalmente o nitrogênio, e equações provenientes do processo de adsorção identificado pelo procedimento BET, fornecendo como resultado a área superficial específica.

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 (BERTAGNOLLI, 2010).

A área superficial da argila determina a acessibilidade das substâncias aos sítios ativos, ou seja, é a área a ser ocupada por cada molécula em condições determinadas (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008) e (BERTAGNOLLI, 2010).

A análise da área superficial específica BET foi realizada num Autosorb da Quantachrome numa temperatura de 77K e fluxo de N<sub>2</sub> como adsorvato. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Sólidos não Metálicos da Universidade Federal de São Paulo.

### **3.3.5 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica complementar de caracterização das argilas e é indicada para o estudo das formas dos minerais argilosos, sua morfologia. (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008)

As amostras foram preparadas utilizando uma fita adesiva e condutora, onde a argila ficou aderida na forma de uma finíssima camada. Posteriormente, foram inseridas no equipamento para a análise, sendo uma das etapas a metalização com ouro. Utilizou-se o MEV Denton Vacuum Desk V, do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins da UFES (LUCCAR).

## **3.4 Verificação da adsorção do contaminante**

As amostras de argilas utilizadas nesta etapa foram desagregadas no almofariz, peneiradas em peneiras abaixo de 200 mesh, secas em estufa a 60°C e resfriadas em dessecadoras.

A solução estoque de atrazina foi preparada numa concentração de 10mg/L, utilizando água ultrapura (Tipo I) e padrão primário de atrazina pureza de 99,1% (SIGMA-ALDRICH). Esta solução foi mantida em geladeira e acondicionada num

balão volumétrico todo envolvido com papel alumínio e identificado devidamente.

Por se tratar de um pesticida, em todo o momento teve-se o cuidado com a segurança no manuseio destas soluções, como uso de jaleco, máscaras e luvas, bem como o acondicionamento e armazenamento do descarte destas soluções.

Para quantificar a concentração de atrazina, obteve-se a curva de calibração com a solução do padrão da atrazina (SIGMA-ALDRICH) e, para posterior análise das soluções oriundas dos ensaios de adsorção, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

O equipamento usado foi um HPLC do Laboratório de Cromatografia do NCQP e a coluna utilizada foi uma C18 nova ACE 5 C18 de dimensões do diâmetro interno 250x4,6mm.

Trabalhou-se com a fase móvel de acetonitrila e água (1:1), num modo de eluição isocrático (1mL/min), volume de injeção de 20 µL e comprimento de onda 220nm.

#### **3.4.1 Obtenção da curva padrão de calibração**

Para obtenção da curva de calibração, preparou-se soluções de concentrações distintas de atrazina a partir da solução estoque padrão de concentração 10mg/L. Os pontos escolhidos para sua elaboração foram 50µg/L, 100µg/L, 250µg/L, 500µg/L, 750µg/L, 1000µg/L.

#### **3.4.2 Ensaios de adsorção da argila *in natura* e da argila organofilizada**

Realizou-se os ensaios de adsorção com a atrazina em batelada utilizando um shake de agitação do Laboratório de Físico Química da UFES. Neste ensaio foi verificado a eficiência da adsorção por unidade de massa dos adsorventes, através da quantificação por cromatografia HPLC.

Os adsorventes a serem avaliados foram escolhidos com base nos resultados de caracterização das argilas organofílicas obtidos nesse estudo, prevalecendo a que teve melhor eficiência na organofilização. Avaliou-se principalmente as análises DRX, TG e área superficial. Sendo assim, realizou-se os ensaios de adsorção para uma argila organofílica e para a argila *in natura*.



O método empregado para a realização dos ensaios de adsorção e a elaboração das isotermas foi o Bottle-Point, conforme COELHO *et al.* (2012), VAZZOLER (2005), SNOEYINK e JENKINS (1980) e CRITTENDEN *et al.* (1998).

Os ensaios foram realizados num shake de agitação com banho termostatizado, a temperatura constante ambiente (25°C), por 24 horas e sob agitação de 100 rpm (Figura 13).



**Figura 13.** Shake de agitação. Vista externa (a esquerda) e vista interna (a direita).

Utilizou-se 8 erlenmeyer de 250mL, sendo colocados em cada um deles cerca de 0,5g do adsorvente (argilas) e 200mL da solução de atrazina de concentrações distintas partindo todas da solução estoque padrão de concentração 10mg/L.

Foram trabalhados 8 pontos cujas concentrações iniciais de atrazina foram 200µg/L, 300µg/L, 400µg/L, 500µg/L, 600µg/L, 700µg/L, 800µg/L e 900µg/L.

Findado o tempo do ensaio, as amostras foram levadas a uma centrífuga por 15 min a 4000 rpm com a finalidade de separar a argila da solução. Posteriormente, esta solução foi identificada adequadamente e acondicionada em frascos de vidro âmbar (Figura 14), mantidos sob refrigeração até o momento de sua análise no cromatógrafo.



**Figura 14.** Amostras de atrazina acondicionadas em frasco âmbar.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises preliminares da argila bento gel

Nesta etapa realizou-se análises preliminares com a argila ainda não modificada para sua caracterização. A argila utilizada foi a Bento Gel oriunda de Campina Grande-PB e cedida pelo professor Francisco Rolando Valenzuela-Diaz, do LMPSol do Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais da USP.

#### 4.1.1 Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da argila

A análise da CTC é importante para as argilas que sofrem modificação, pois quanto maior for a capacidade de troca catiônica, maior deverá ser a troca de sódio presente entre as lamelas das argilas por íons dos surfactantes.

De acordo com o volume gasto do ácido titulante ( $V=11,4\text{mL}$ ) e aplicando-se a equação 6, foi obtido o valor de CTC de  $79,8\text{meq}/100\text{g}$  de argila que, por questões de arredondamento, pode-se considerar  $80\text{meq}/100\text{g}$  de argila. Isso demonstra que os resultados obtidos são coerentes com os dados de CTC de um argilomineral esmectítico encontrados na literatura que trazem para as argilas esmectitas do Brasil um valor de CTC variando de 22 a  $151\text{meq}/100\text{g}$  de argila. (SANTOS, 1989), GOMES, 1988). Valor esse semelhante aos encontrados também por PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ (2008), PEREIRA (2008) e BERTAGNOLLI (2010) em seus estudos.

A variação da CTC de um mesmo argilomineral está relacionado também com o grau de impureza, quanto maior esta, menor é a CTC (PEREIRA, 2008) e (BERTAGNOLLI, 2010).

#### 4.1.2 Composição química por fluorescência de raio X

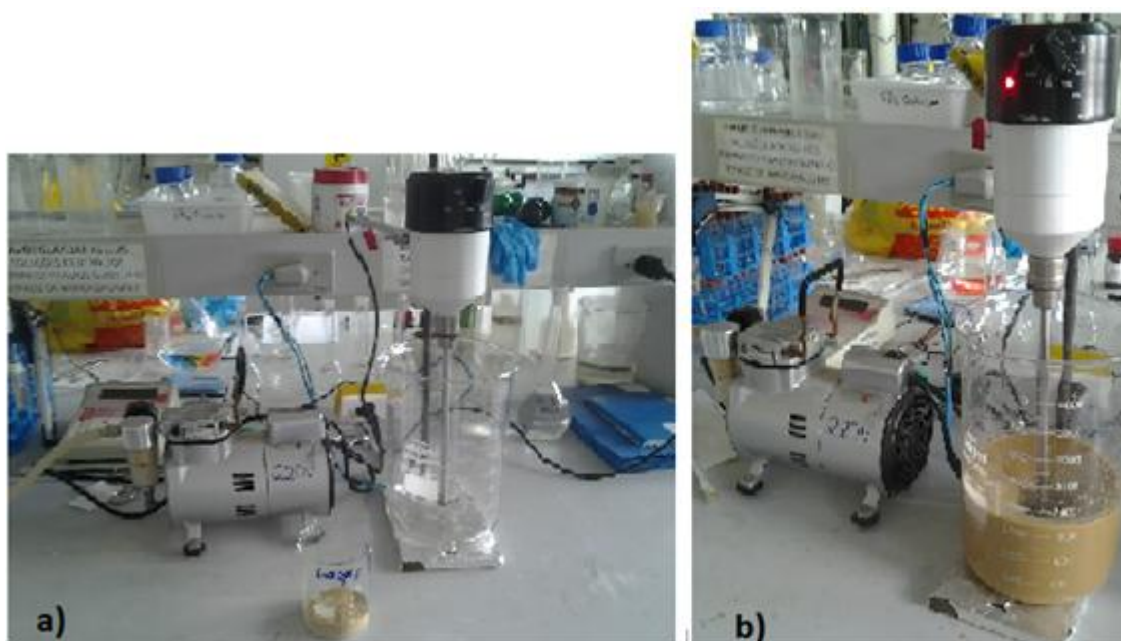
A fluorescência de raio X da argila bento gel *in natura* revelou a seguinte composição percentual (Tabela 3), apresentando-se com características de argilas esmectitas (SILVA *et al.*, 2008) e (AMORIM *et al.*, 2006):

**Tabela 3.** Resultados obtidos da composição química percentual da argila bento gel.

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Perda ao fogo
60,37	0,83	14,62	8,68	0,02	2,69	1,10	3,37	0,39	0,10	4,13	7,83

## 4.2 Preparo das argilas organofílicas

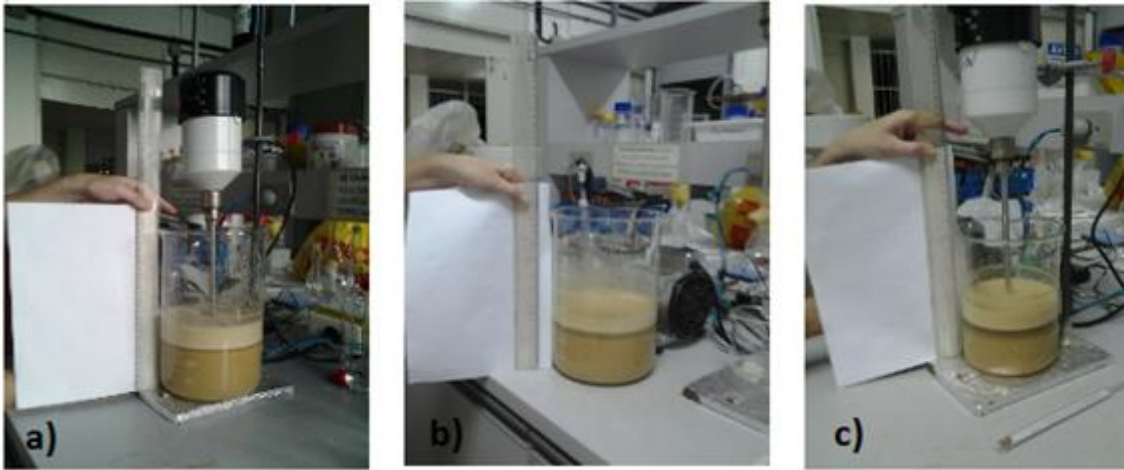
As argilas foram preparadas com dissolução em água destilada e deionizada, sob agitação mecânica, obtendo-se a suspensão conforme Figura 15.



**Figura 15.** Mistura da argila bento gel em água.

Sodificou-se posteriormente as amostras com carbonato de sódio e, posteriormente, adicionou-se os sais quaternários de amônio. Obteve-se as suspensões conforme o esperado e as amostras apresentaram altura de espuma semelhantes, em torno de 5cm (Figura 16), que é uma observação visual importante no preparo de argilas organofílicas.

Com a formação desta espuma, pode-se verificar, como esperado, que houve excesso do sal de acordo com o método empregado neste trabalho. E isso é interessante para uma possível organofilização efetiva, o que será confirmado com as caracterizações posteriores.



**Figura 16.** Emulsões formadas com a argila bento gel (a) após adição de brometo de cetil trimetil amônio e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . (b) após adição de cloreto de cetil trimetil amônio e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . (c) após adição de cloreto de dodecil trimetil amônio e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Posteriormente, filtrou-se as amostras a vácuo e os materiais retidos foram secos e macerados para caracterização (Figura 17). Nesta etapa, obteve-se uma preparação satisfatória das argilas organofílicas.



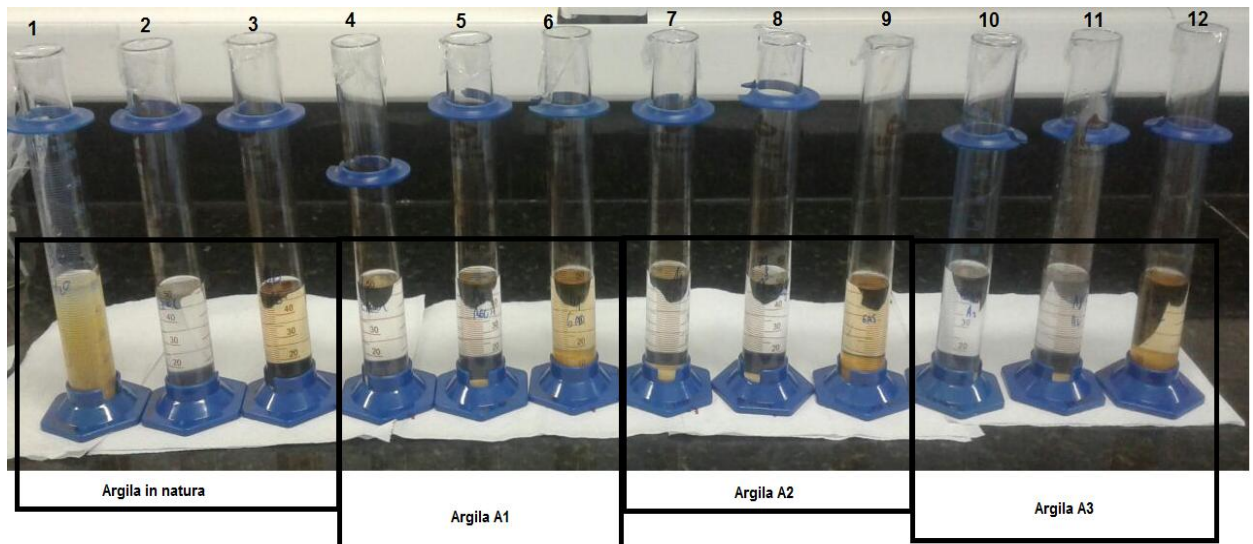
**Figura 17.** Argila organofilizada obtida no preparo. (a) Amostra após filtração e secagem. (b) Amostras preparadas para a caracterização, após maceramento e classificação em peneira menor de 200 mesh.

#### 4.2.1 Ensaio de inchamento de Foster das argilas *in natura* e organofílicas

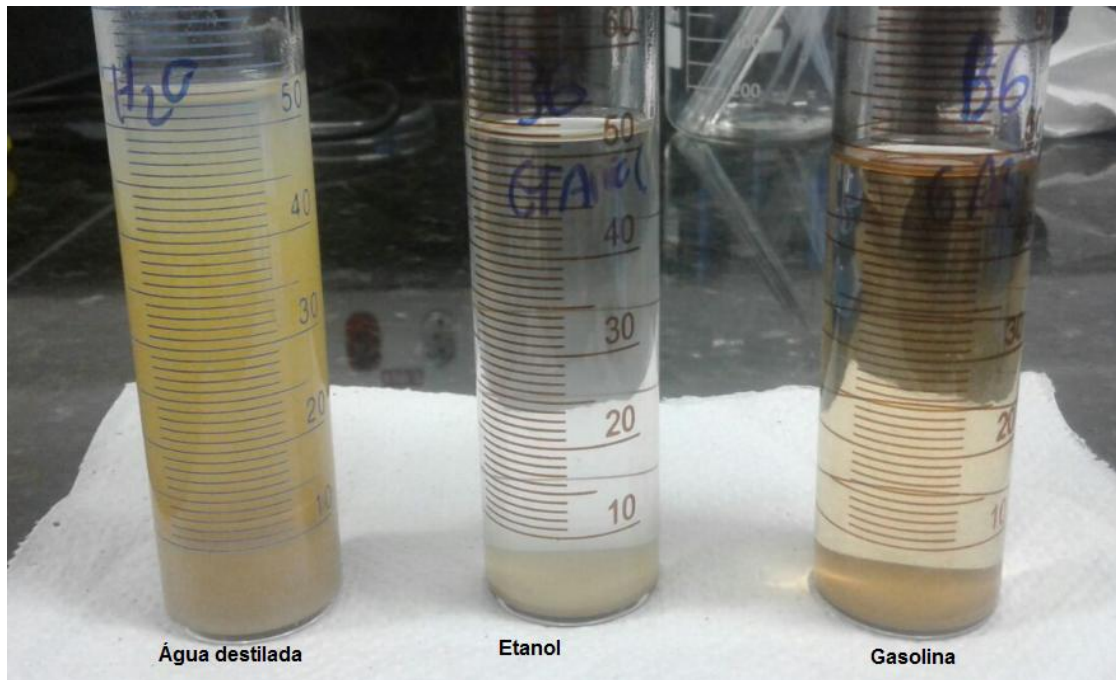
As argilas organofílicas são hidrofóbicas, diferentemente das argilas *in natura* que são hidrofílicas, o que lhes conferem inchamentos e dispersões em compostos orgânicos como, por exemplo, os derivados de petróleo.

O caráter hidrofóbico das argilas organofílicas foi confirmado pelo contato destas argilas com a 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.

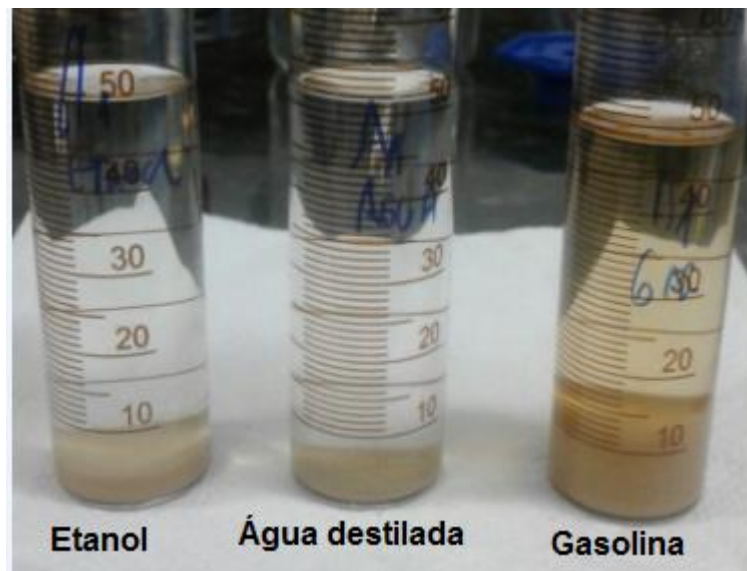
As Figuras de 18 a 22 mostram o ensaio de inchamento de Foster para as argilas *in natura* e organofílicas.



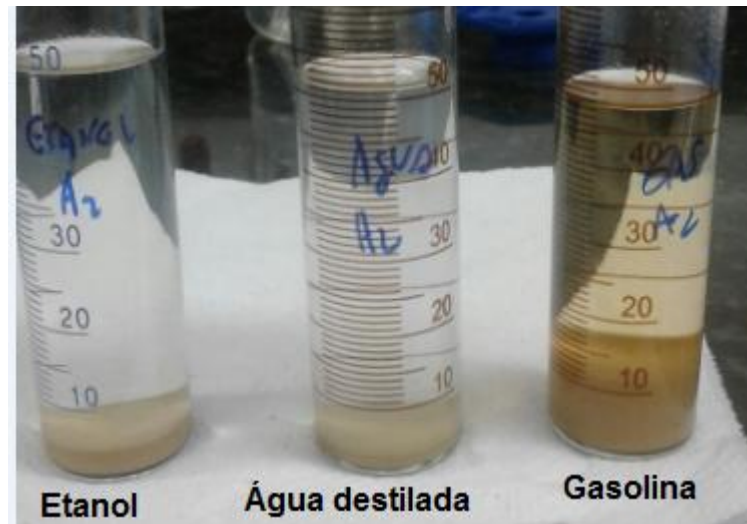
**Figura 18.** Ensaio de inchamento de Foster realizado com as argilas *in natura* e organofilizadas A1, A2 e A3. Sendo os solventes utilizados: água destilada (1,4,7 e 10), etanol (2, 5, 8 e 11) e gasolina (3, 6, 9 e a 12)



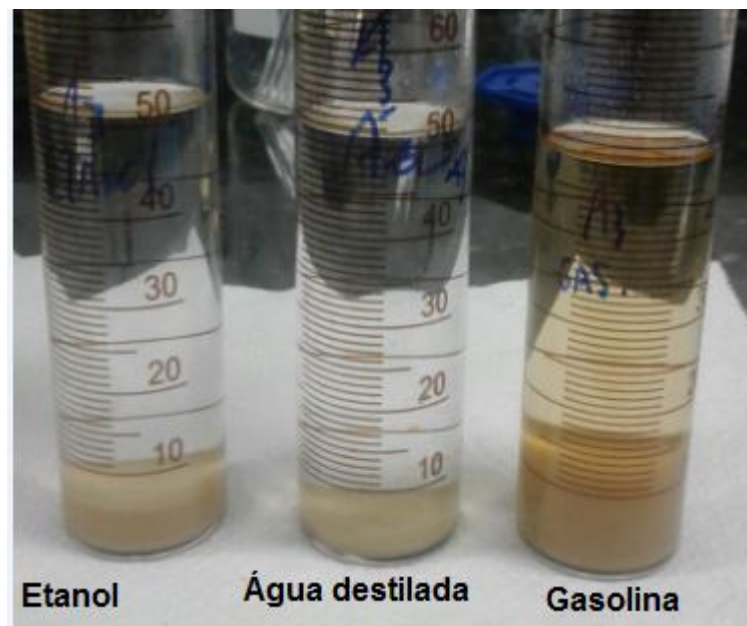
**Figura 19.** Em detalhe, ensaio de inchamento de Foster para argila *in natura*.



**Figura 20.** Em detalhe, ensaio de inchamento de Foster para argila organofilizada A1.



**Figura 21.** Em detalhe, ensaio de inchamento de Foster para argila organofilizada A2.



**Figura 22.** Em detalhe, ensaio de inchamento de Foster para argila organofilizada A3.

As argilas naturais em água sofrem inchamento (expansão) devido à adsorção de várias camadas de moléculas de água pelos cátions trocáveis presentes entre as camadas da argila, que podem ter moléculas de água ligadas fracamente (SANTOS, 1989), (VALENZUELA-DIAZ (1994), (PEREIRA, 2008) e (BERTAGNOLLI, 2010).

Estes inchamentos das argilas *in natura* permitem seu uso no processo de organofilização, de forma que a entrada de água nas galerias ou lamelas do argilomineral torna favorável a troca de cátions. (FOSTER, 1953) *apud* (BERTAGNOLLI, 2010).

A Tabela 4 traz os resultados do ensaio de inchamento de Foster:

**Tabela 4.** Ensaio de inchamento de Foster das argilas *in natura* e organofilizadas A1, A2 e A3.

Solvente	Argila <i>in natura</i> com agitação (mL.g <sup>-1</sup> )	A1 com agitação (mL.g <sup>-1</sup> )	A2 com agitação (mL.g <sup>-1</sup> )	A3 com agitação (mL.g <sup>-1</sup> )
Gasolina	1,5	13	12	12
Etanol	2	6	6	6
Água destilada	11	1,5	1,5	1,5

Por comparação, verifica-se que o inchamento pós agitação demonstrou maior eficiência nas argilas organofílicas (Tabela 4). Pelos valores apresentados e utilizando a Tabela 2, pode-se classificar o inchamento conforme Tabela 5:

**Tabela 5.** Classificação dos inchamentos das argilas *in natura* e organofilizadas A1, A2 e A3.

Solvente	Argila <i>in natura</i> com agitação (mL.g <sup>-1</sup> )	A1 com agitação (mL.g <sup>-1</sup> )	A2 com agitação (mL.g <sup>-1</sup> )	A3 com agitação (mL.g <sup>-1</sup> )
Gasolina	Sem inchamento	Alto	Alto	Alto
Etanol	Sem inchamento	Médio	Médio	Médio
Água destilada	Alto	Sem inchamento	Sem inchamento	Sem inchamento

Conforme VALENZUELA-DIAZ (1994), após a agitação (Tabela 4 e 5), a amostra da argila *in natura* não apresentou inchamento para nenhum dos solventes orgânicos testados, como esperado, visto que naturalmente não tem afinidade pelos mesmos. Ao contrário das argilas organofílicas que obtiveram melhor desempenho nos solventes orgânicos. Porém, entre elas foram similares os inchamentos.

Através deste teste foi possível correlacionar e avaliar o sucesso da organofilização das argilas e sua enorme afinidade por absorver e adsorver compostos orgânicos, principalmente apolares o que evidencia seu caráter organofílico.



A agitação possibilita maior inchamento, indicando a possibilidade de uma maior facilidade de interação da argila com os compostos orgânicos, sugerindo assim o uso de sistemas móveis, como o leito fluidizado, para realização do processo de adsorção destes compostos pela argila organofílica.

De acordo com GOMES (1988), a adsorção ou a interação é dependente da estrutura e propriedade do poluente, além da natureza dos minerais argilosos e dos cátions de troca.

BERTAGNOLLI (2010) e PEREIRA (2008) trabalhando com argilas semelhantes obtiveram também melhores graus de inchamento no contato com a gasolina, atingindo alto grau de inchamento para as argilas organofilizadas.

### **4.3 Caracterização das argilas *in natura* e organofilizadas**

#### **4.3.1 Difractometria de raios X**

As análises do DRX estão apresentadas nas Figuras de 23 a 26, onde se verificam o distanciamento basal d001, que é um dos dados mais importantes para a confirmação da organofilização. Pois a inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d001 da argila onde é facilmente verificada por difração de raios X (SANTOS, 1989), (GOMES, 1988) e (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008).

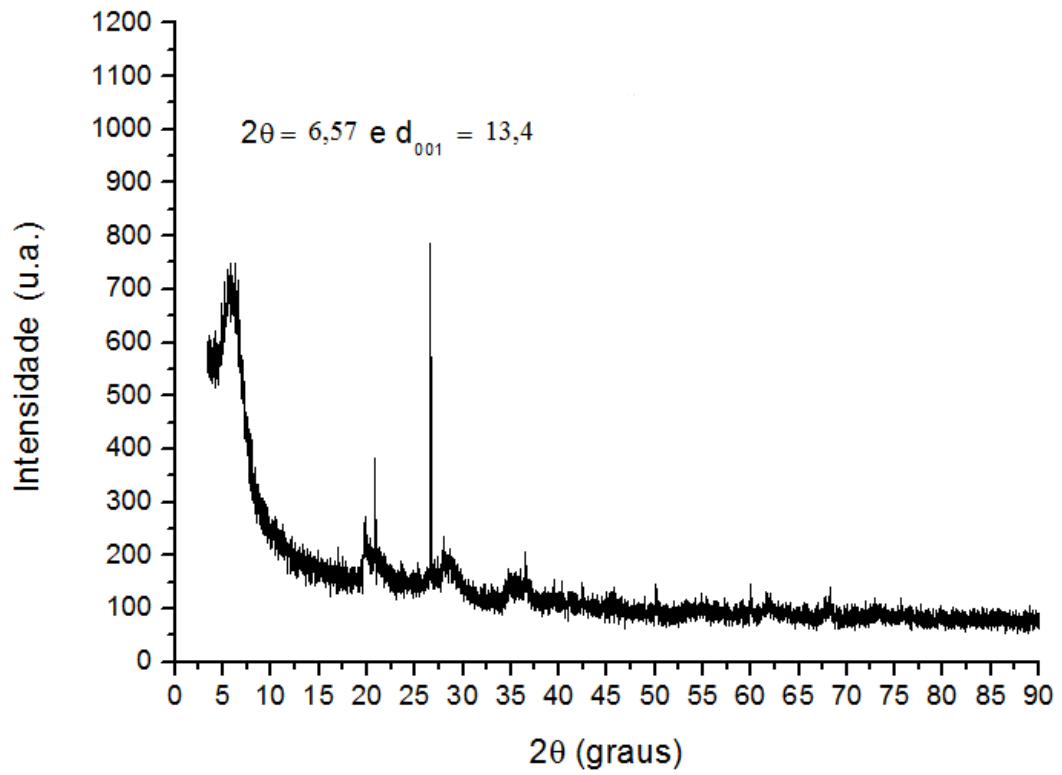


Figura 23. Difratoograma da argila *in natura*.

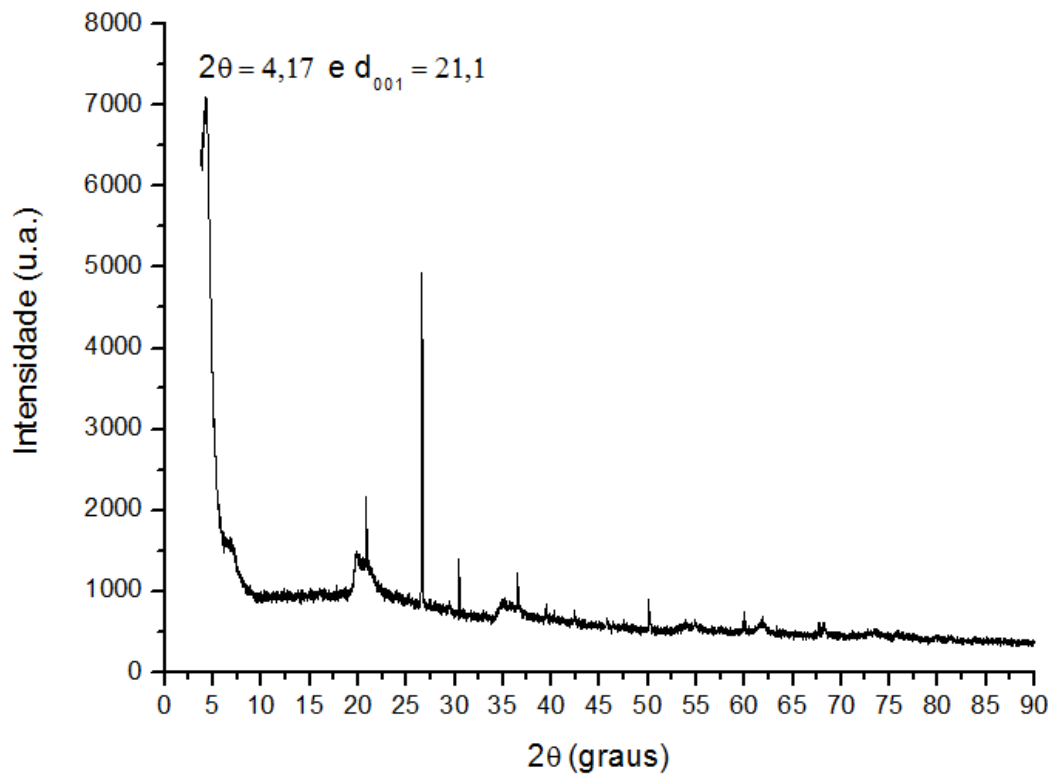


Figura 24. Difratoograma da argila organofílica A1.

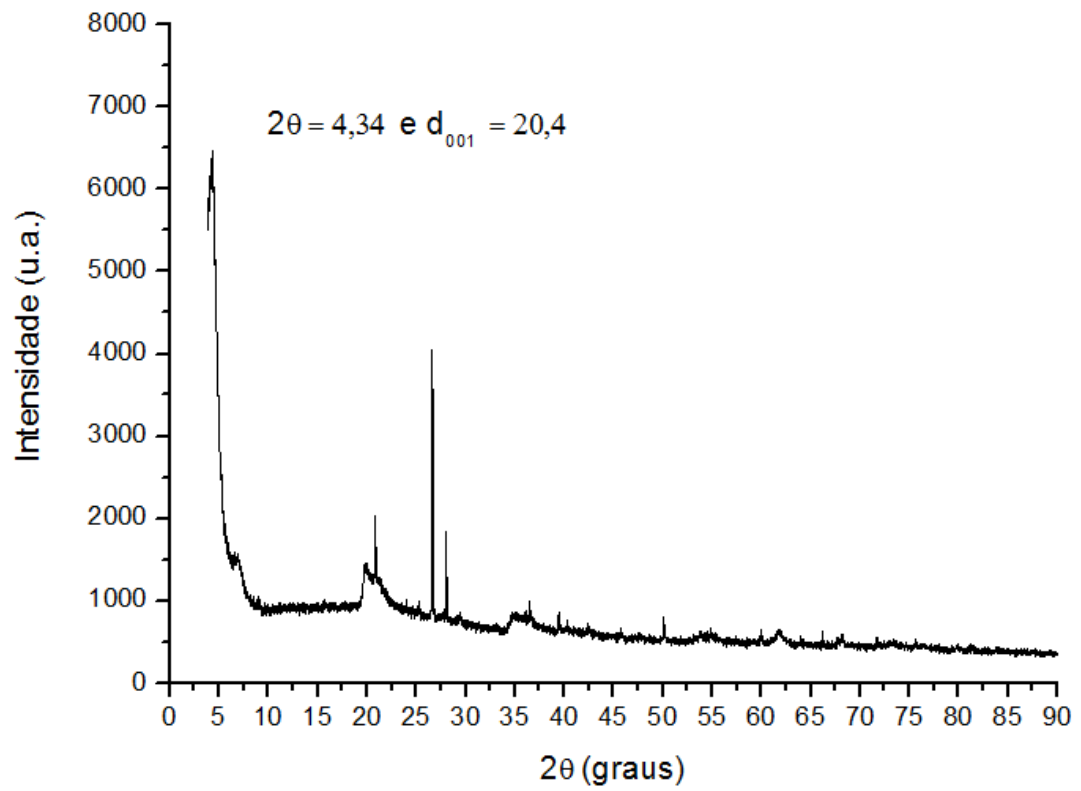


Figura 25. Difratoograma da argila organofílica A2.

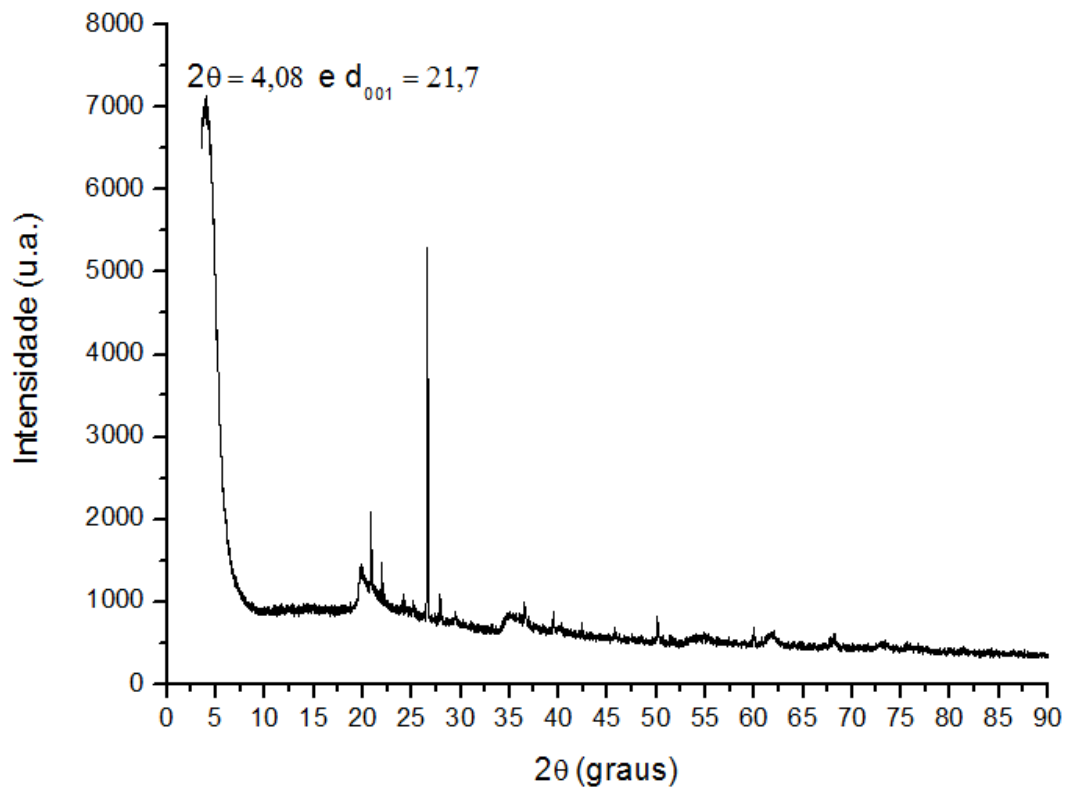


Figura 26. Difratoograma da argila organofílica A3.

De posse dos valores de  $2\theta$  encontrados nos difratogramas foram aplicados na equação de Braag (equação 5), obtendo-se os valores do distanciamento basal d001 para cada argila. Estes valores estão indicados nos seus respectivos difratogramas e apresentados na Tabela 6, mostrando os dados relevantes obtidos pela análise:

**Tabela 6.** Resultados obtidos nas DRX.

<b>Amostra</b>	<b>2<math>\theta</math> (graus)</b>	<b>d001 (Å)</b>
<i>Argila in natura</i>	6,57	13,4
A1	4,17	21,1
A2	4,34	20,4
A3	4,08	21,7

Verificou-se que as argilas organofilizadas A1, A2 e A3 apresentaram picos d001 em  $4,17^\circ$  (d001 = 21,1 Å),  $4,34^\circ$  (d001 = 20,4 Å) e  $4,08^\circ$  (d001 = 21,7 Å), respectivamente.

Comparando os difratogramas das argilas organofilizadas com a argila *in natura*, observou-se que os valores dos ângulos para o pico d001 foram deslocados, apresentando valores menores após o tratamento de organofilização, o que indica a presença das moléculas orgânicas do surfactante quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila, aumentando a distância basal entre as camadas dos argilominerais presentes. Ou seja, a troca ocorrida dos íons sódio pelo cátion proveniente do sal aumentou o espaçamento entre as camadas da argila. Isto evidencia efetivamente a intercalação das moléculas do surfactante quaternário de amônio entre as lamelas do argilomineral.

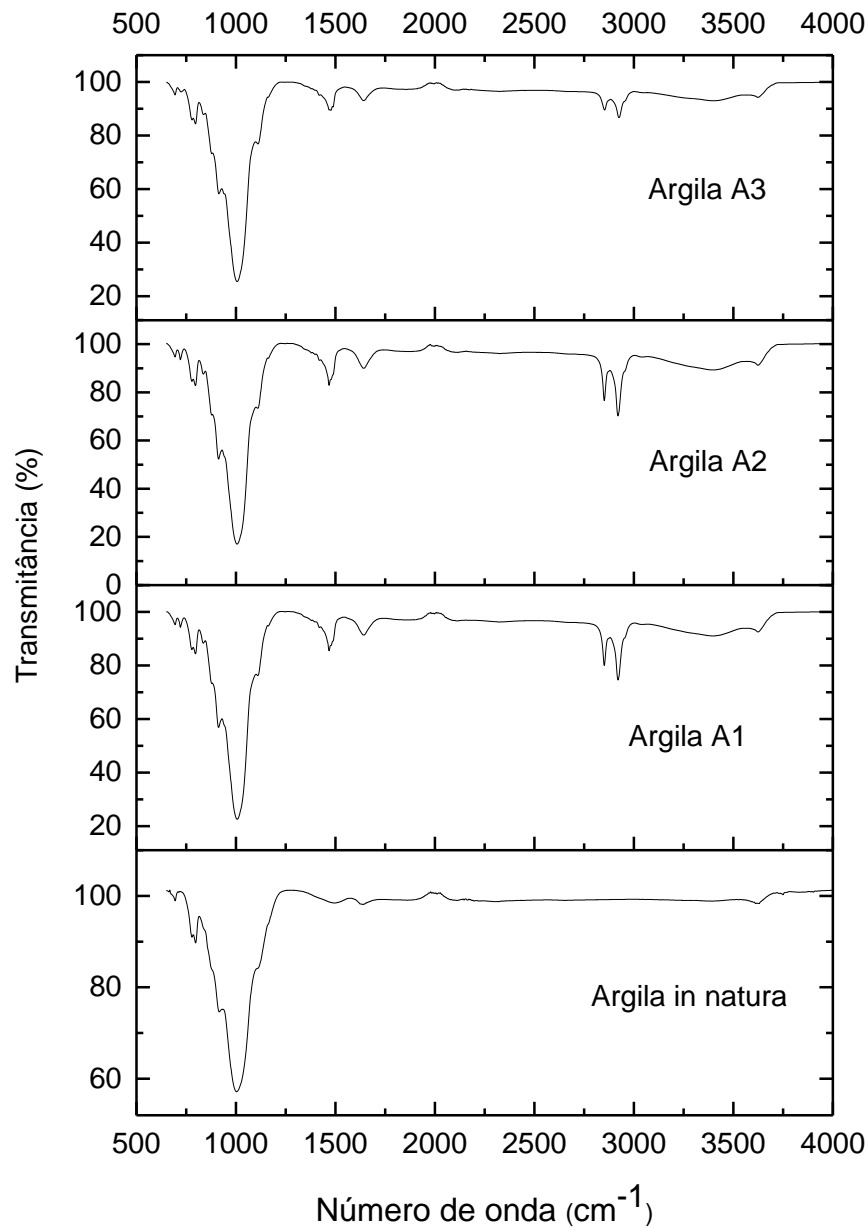
O aumento da distância basal ocorre de acordo com o tipo de surfactante e sua concentração, sendo possível obter diferentes aumentos basais e, conseqüentemente, argilas organofílicas com características distintas, permitindo-se adsorver moléculas com dimensões variadas ou específicas. (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008) e (BERTAGNOLLI, 2010).

No entanto, nas argilas organofílicas estudadas não houve diferenças significativas entre elas, provavelmente por se tratarem de sais de estruturas bastante parecidas. Pois, segundo BERTAGNOLLI (2010), as diferenças nos valores da distância interplanar entre as amostras estão relacionadas ao tipo de posicionamento e densidade do cátion quaternário de amônio intercalado.

#### 4.3.2 Infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* para as argilas *in natura* e organofilizadas estão apresentadas na Figura 27.

Verificam-se bandas características do grupo das esmectitas em todos os espectros, indicando a permanência da estrutura das argilas mesmo após as modificações.



**Figura 27.** FTIR da argila *in natura* e das argilas organofílicas A1, A2 e A3 respectivamente.

A faixa de bandas entre 470 e 1120  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à estrutura do argilomineral, associada a estiramentos e deformações angulares do Si-O-Si e Si-O-Al. Estas vibrações ocorrem dentro da estrutura cristalina e não são afetadas pelos cátions intercalados. Por isso, estão presentes em todas as argilas. (LI *et al.*, 2008). Complementarmente, ZHANG *et al.* (2003) indicam que bandas características da ligação Si-O ocorrem na faixa de 1040 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  e da ligação Al-O na faixa de 920 e 800  $\text{cm}^{-1}$ .

Observa-se então, para as argilas *in natura*, A1, A2 e A3, bandas em torno de 1001  $\text{cm}^{-1}$ , 1008  $\text{cm}^{-1}$ , 1007  $\text{cm}^{-1}$  e 1007,5  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, devido ao estiramento localizado nos tetraedros referentes à ligação Si-O-Si. Já as bandas localizadas próximas a 915  $\text{cm}^{-1}$  são provenientes da ligação Al-O presente nos octaedros.

As bandas situadas em torno de 3100 a 3700  $\text{cm}^{-1}$  correspondem estiramento das ligações O-H das moléculas de água dos grupos silicatos (BERTAGNOLLI, 2010) e estão presentes em todas as argilas em estudo.

Conforme RAMOS VIANNA *et al.* (2002) e PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ (2008), o par de bandas nas faixas de 2850-2930 $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao grupo  $\text{CH}_2$  e a banda na faixa de 1480 $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao grupo  $\text{CH}_3$

Desta forma, bandas tipicamente organofílicas foram observadas nos três espectros das amostras A1, A2 e A3, evidenciando a efetiva organofilização. Em A1 ocorreram em torno de 2920  $\text{cm}^{-1}$ , 2851  $\text{cm}^{-1}$  e 1469  $\text{cm}^{-1}$ , em A2 em torno de 2920  $\text{cm}^{-1}$ , 2851  $\text{cm}^{-1}$  e 1470  $\text{cm}^{-1}$  e A3 em torno de 2925  $\text{cm}^{-1}$ , 2852  $\text{cm}^{-1}$  e 1474  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas podem ser atribuídas às vibrações da ligação C-H metilênicos provenientes das moléculas do surfactante quaternário de amônio. Já no espectro da argila *in natura* não se observa estas bandas. A Tabela 7 resume o resultado destas análises.

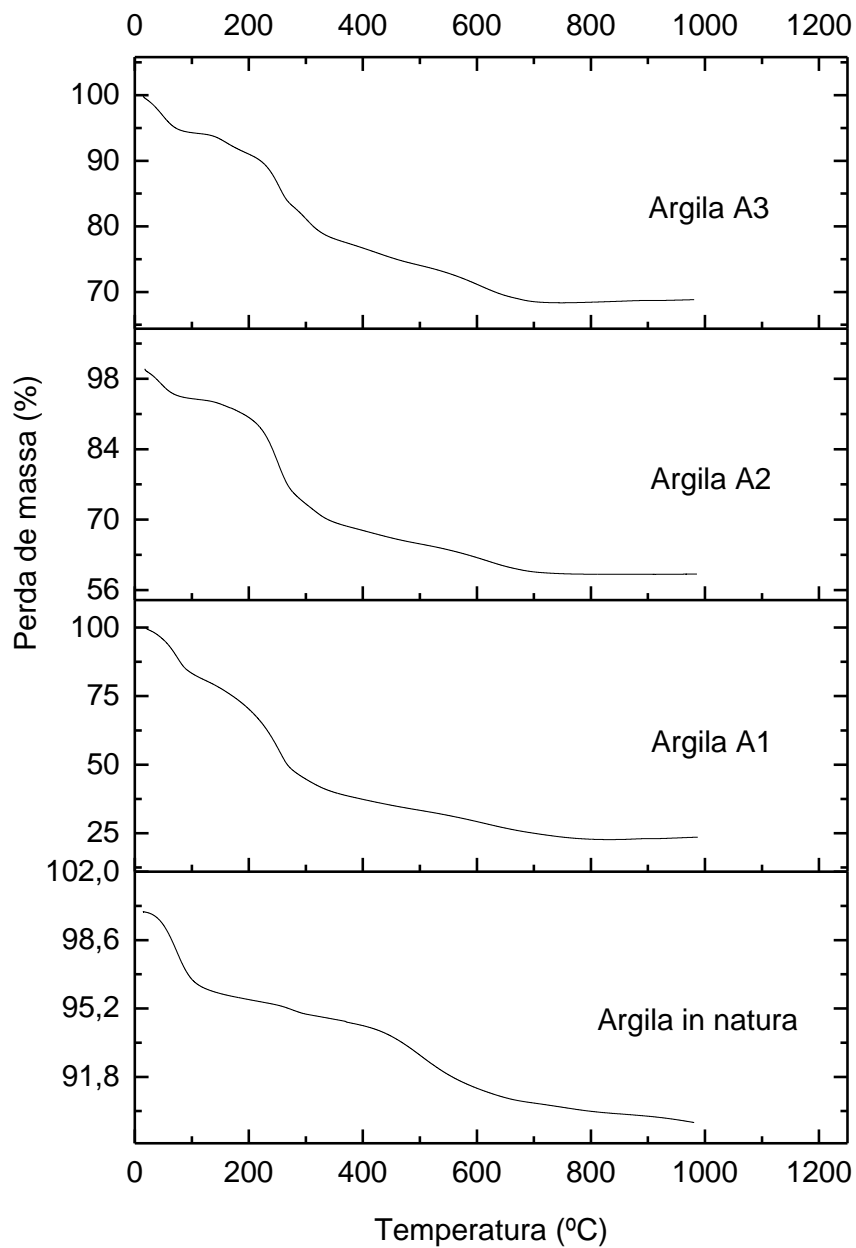
**Tabela 7.** Resultados obtidos no infravermelho.

Ligações	Bandas próximo	Argilas
Si-O	1007 $\text{cm}^{-1}$	<i>in natura</i> , A1, A2 e A3
Al-O	915 $\text{cm}^{-1}$	<i>in natura</i> , A1, A2 e A3
O-H	3700 $\text{cm}^{-1}$	<i>in natura</i> , A1, A2 e A3
$\text{CH}_2$	2920 e 2850 $\text{cm}^{-1}$	A1, A2 e A3
$\text{CH}_3$	1470 $\text{cm}^{-1}$	A1, A2 e A3

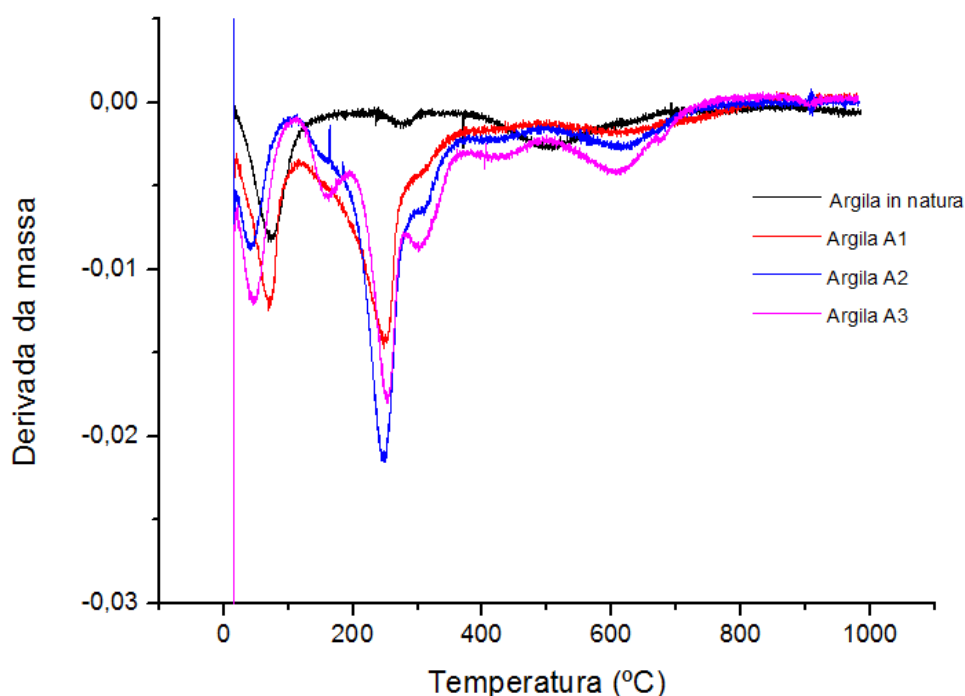
### 4.3.3 Termogravimetrias TG e DTG

Pelas curvas de TG e DTG observou-se uma nova etapa de perda de massa nas amostras modificadas atribuída aos compostos orgânicos intercalados na estrutura da argila pelo processo de organofilização.

A perda de massa foi menor para argila *in natura* e maior para as argilas organofílicas, em especial a A1. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 28 e 29.



**Figura 28.** TG da argila *in natura* e das argilas organofílicas A1, A2 e A3 respectivamente.



**Figura 29.** DTG da argila *in natura* e das argilas organofílicas A1, A2 e A3 respectivamente.

As análises termogravimétricas das argilas *in natura* e organofilizadas A1, A2 e A3 indicam, inicialmente, uma região de perda de massa entre 25°C e 150°C, atribuída à perda de água adsorvida na superfície do sólido e à água de hidratação ao redor dos cátions trocáveis no espaço interlamelar. (SANTOS e SILVA, 2012), (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008), (FERREIRA, 2013) e (YARIV, 2004).

Ainda, observa-se o surgimento de um pico de perda de massa entre 250°C e 400°C, atribuído à decomposição (queima) da parte orgânica proveniente do sal quaternário de amônio. (SANTOS e SILVA, 2012), (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008), (FERREIRA, 2013) e (YARIV, 2004).

Por fim, a última etapa de decomposição ocorreu devido à desidroxilação da estrutura do argilomineral caracterizada por picos entre 600 e 700 °C para as amostras organofilizadas e entre 400 a 600°C para a argila *in natura*. A faixa de perda das hidroxilas estruturais para as argilas *in natura* está de acordo com o encontrado por SANTOS (1975) *apud* BERTAGNOLLI (2010), ou seja, 400 a 700 °C.



#### 4.3.4 Área superficial (BET)

Os resultados de área superficial das amostras encontram-se na Tabela 7, observando-se que, para as argilas organofilizadas, ocorreu uma diminuição da área superficial em relação ao valor da argila *in natura*.

**Tabela 8.** Resultados obtidos da área superficial BET.

Amostra	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)
Argila <i>in natura</i>	50,76
A1	5,56
A2	7,68
A3	6,54

Isso ocorre porque as moléculas dos sais quaternários de amônio “ocupam” os espaços que o N<sub>2</sub> ocuparia, o que caracteriza uma boa organofilização. Então, para as argilas organofílicas quanto menor a área superficial, mais moléculas estão “aprisionadas” nas lamelas, maior a caráter apolar.

PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ (2008) citam que os resultados encontrados nas literaturas mostram uma tendência de redução da área superficial das argilas após tornarem-se organofílicas.

As diferenças entre as áreas das argilas organofílicas, segundo BERTAGNOLLI (2010), devem-se ao cátion orgânico que foi intercalado e sua orientação no espaço interlamelar.

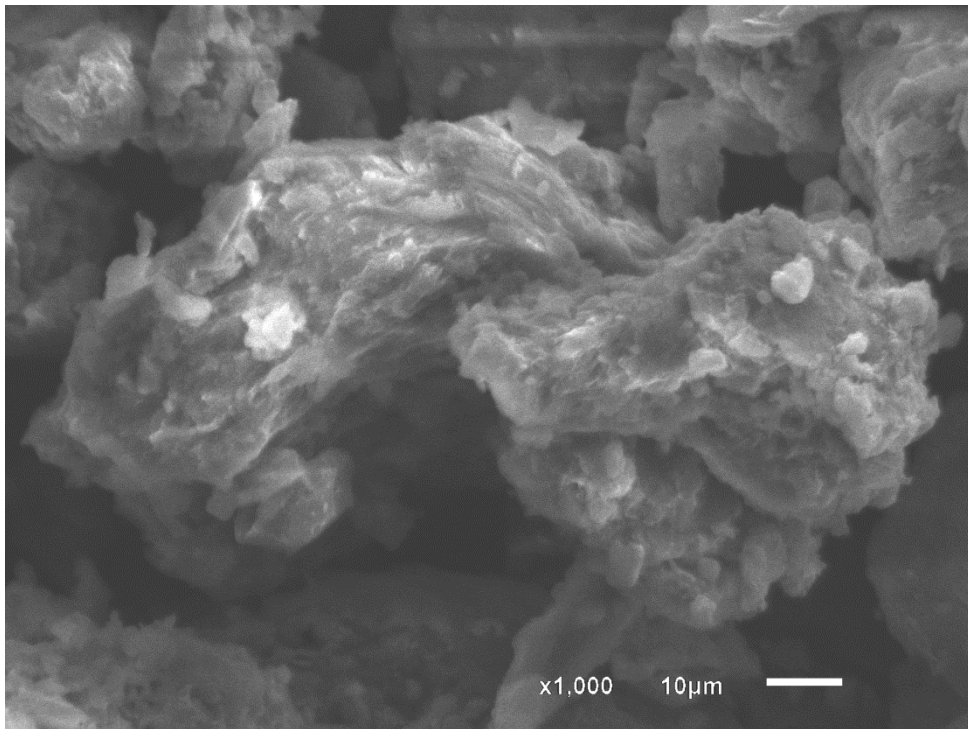
Este autor também verificou uma diminuição significativa da área superficial atribuída à intercalação do sal quaternário, o qual provoca uma expansão interlamelar, conforme observado nos difratogramas, de forma que os cátions do sal podem bloquear este espaço impedindo a passagem das moléculas de N<sub>2</sub> e ocupar sítios ativos da argila que poderiam estar disponíveis para o N<sub>2</sub>.

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

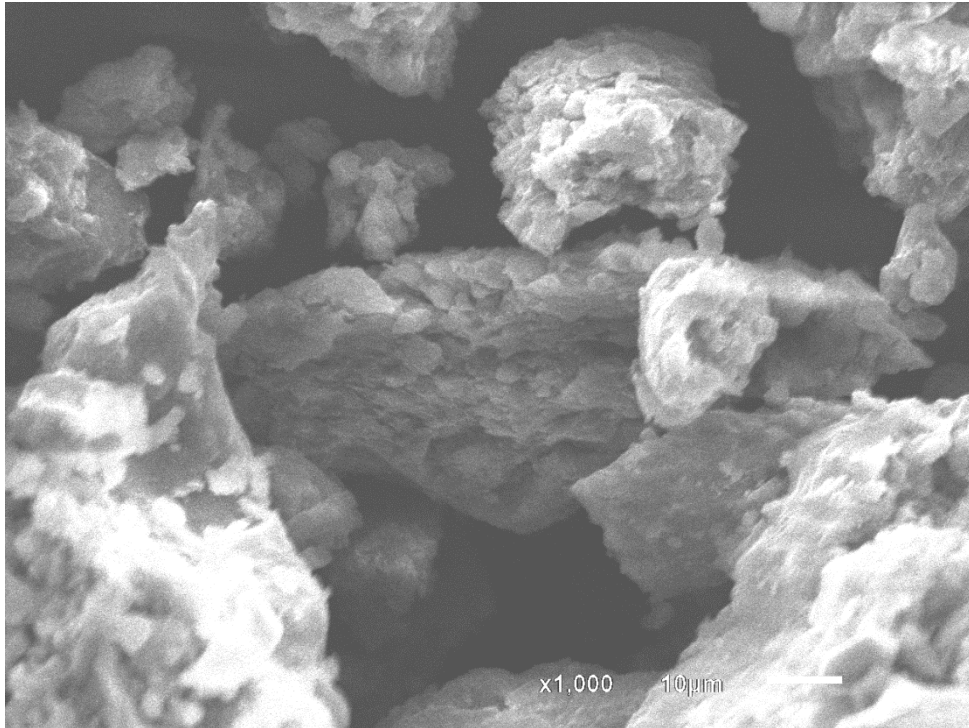
Nas Figuras de 30 a 33 verificam-se a morfologia apresentada pelas argilas *in natura* e organofilizadas A1, A2 e A3.

Pode-se observar que a argila *in natura* apresentou as partículas com perfis irregulares e com tendência a formação de agregados e regiões compactas, e isso está de acordo com SANTOS (1989) para um argilomineral esmectítico.

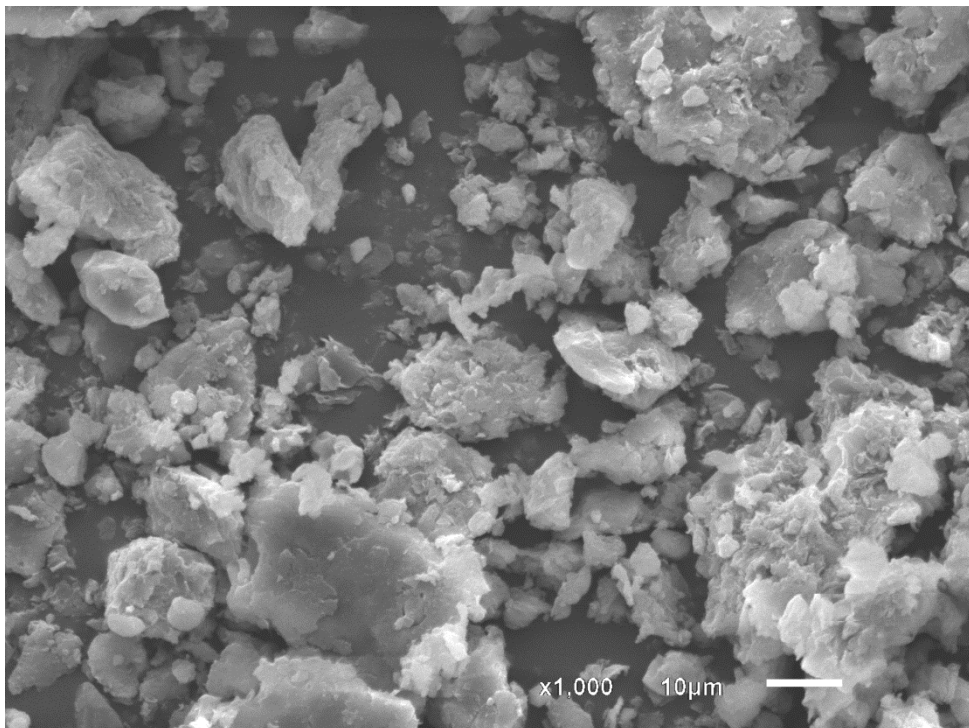
Já para as amostras A1, A2 e A3 a morfologia observada foi moderadamente não agregada, com aspecto “de cachos” e “cantos dobrados”. (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ, 2008).



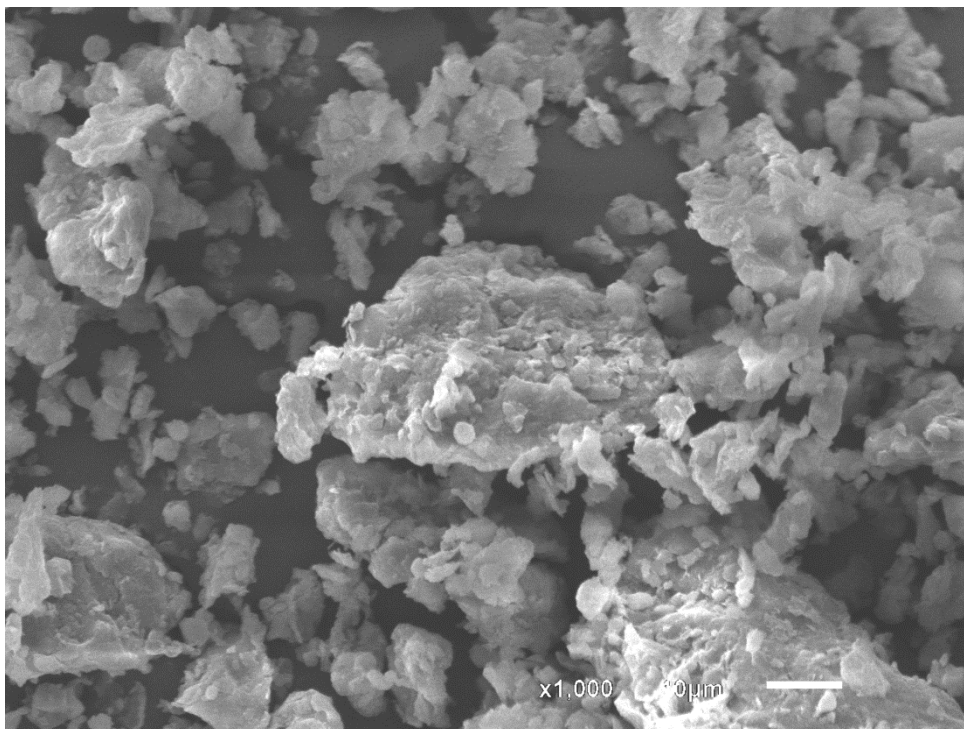
**Figura 30.** MEV argila *in natura* (aumento x1000 e escala 10µm).



**Figura 31.** MEV argila organofílica A1 (aumento x1000 e escala 10µm).



**Figura 32.** MEV argila organofílica A2 (aumento x1000 e escala 10µm).



**Figura 33.** MEV argila organofílica A3 (aumento x1000 e escala 10µm).

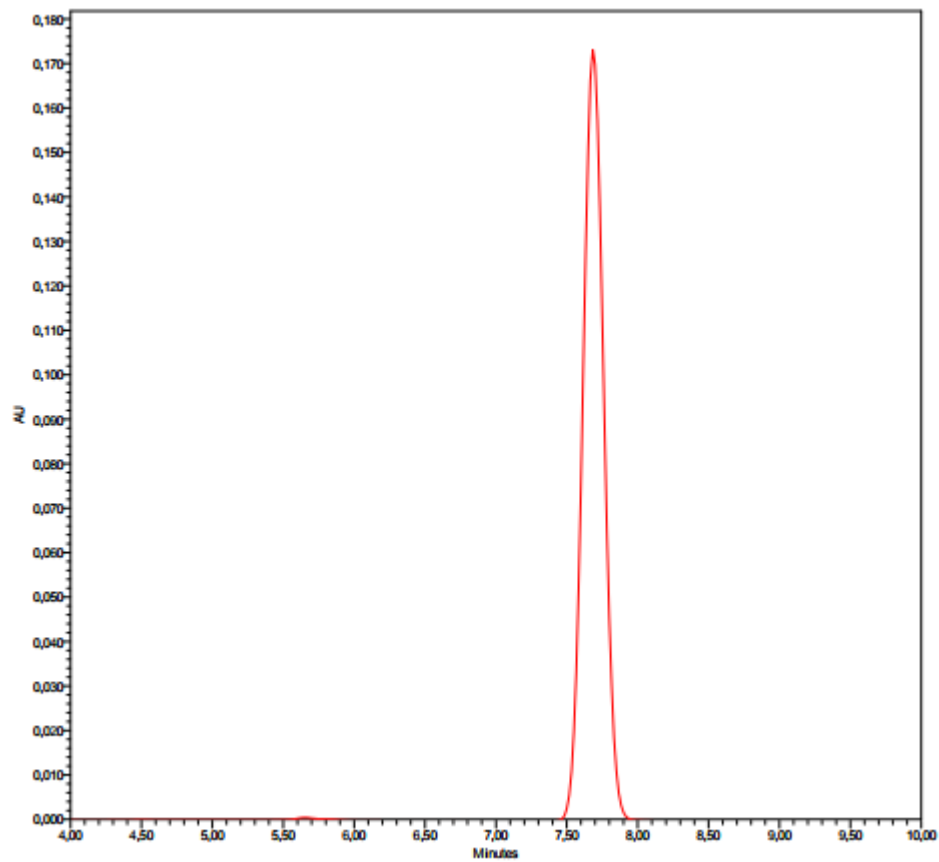
A morfologia das amostras independente do sal utilizado foi semelhante, apresentando-se com aspecto mais poroso, porém sem diferenças significativas após o tratamento com os sais quaternários de amônio (SILVA *et al.*, 2007).

Mas, de uma forma geral, o processo de intercalação não causou variações significativas na morfologia das partículas da argila esmectitas, conforme também observado por PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ (2008) em seus estudos.

#### **4.4 Verificação da adsorção do contaminante**

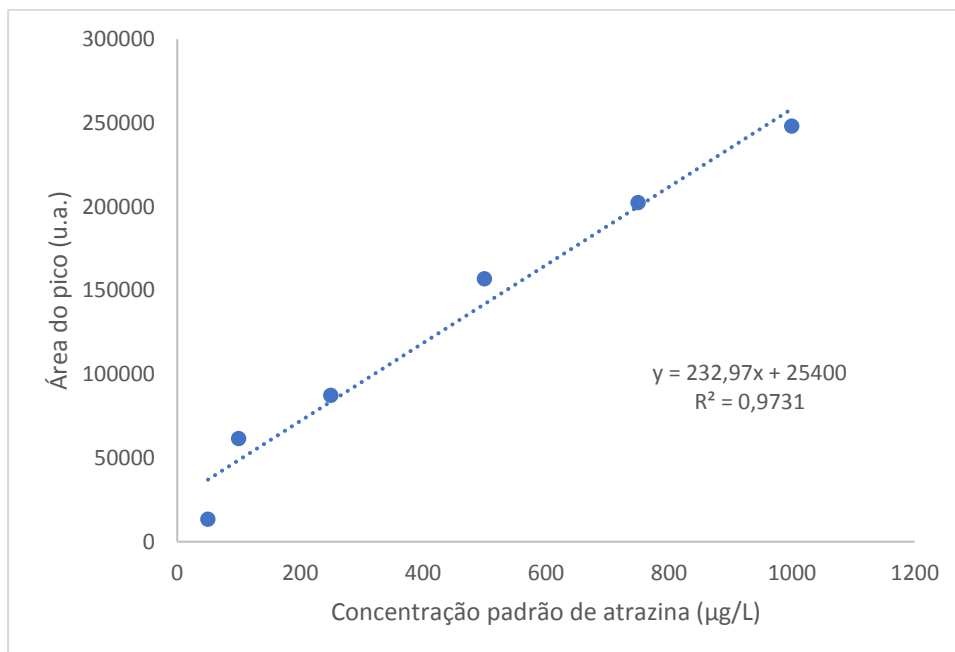
##### **4.4.1 Curva cromatográfica**

As leituras das áreas dos picos cromatográficos foram obtidas num tempo de retenção de 7,8min para a atrazina (Figura 34).



**Figura 34.** Pico da solução padrão de atrazina observado no HPLC.

A curva cromatográfica de calibração foi plotada a partir das áreas fornecidas pelo HPLC referentes as leituras das concentrações pré-estabelecidos para os padrões de atrazina. (Figura 35).



**Figura 35.** Curva de calibração das soluções de atrazina.

A partir desta curva de calibração obteve-se a equação da reta exibida na Figura 35, cujo coeficiente de determinação foi  $R^2=0,9731$  e de correlação foi  $r=0,9865$ , mostrando um bom ajuste entre o sinal de detecção e as concentrações dos padrões.

A equação da reta,  $y = 232,97x + 25400$ , foi utilizada para a correção das leituras posteriores das soluções vindas dos ensaios de adsorção.

#### 4.4.2 Adsorção das argilas *in natura* e organofilizadas

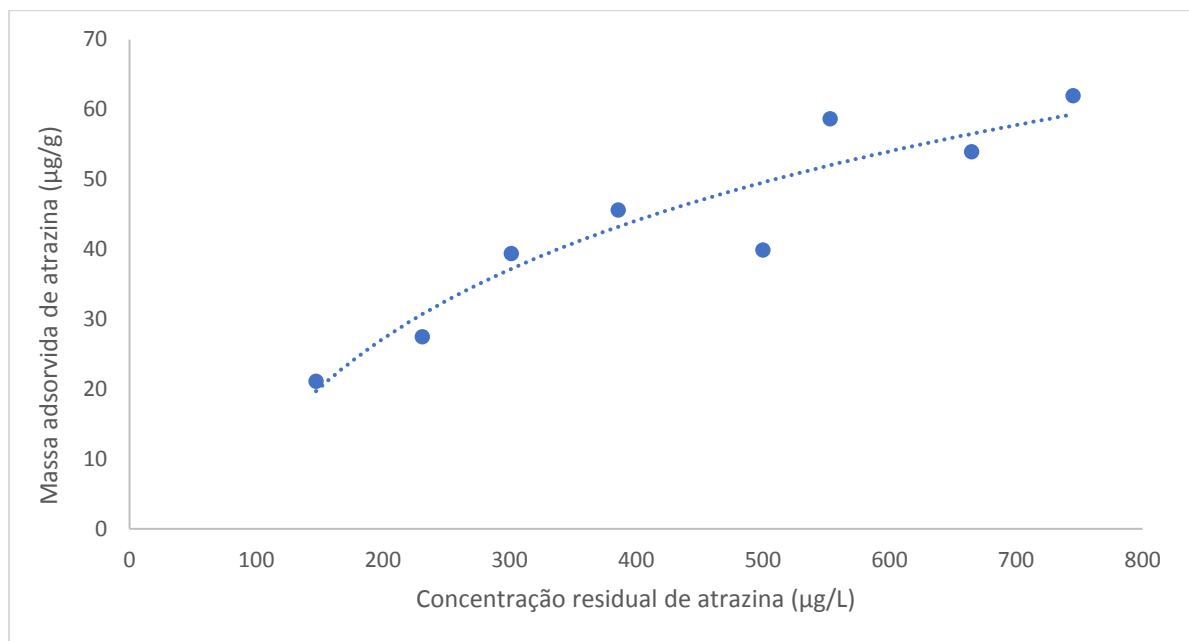
A argila organofílica selecionada para ensaio foi a A1 pois foi a que apresentou melhor resultado associado de caracterização, tendo como base os dados da DRX (Tabela 6), da área superficial (Tabela 8) e da TG (Figuras 28 e 29). E comparou-se sua adsorção com a argila *in natura*.

Para avaliar o processo de adsorção foram elaboradas isotermas a partir das quantificações cromatográficas e das massas dos adsorventes.

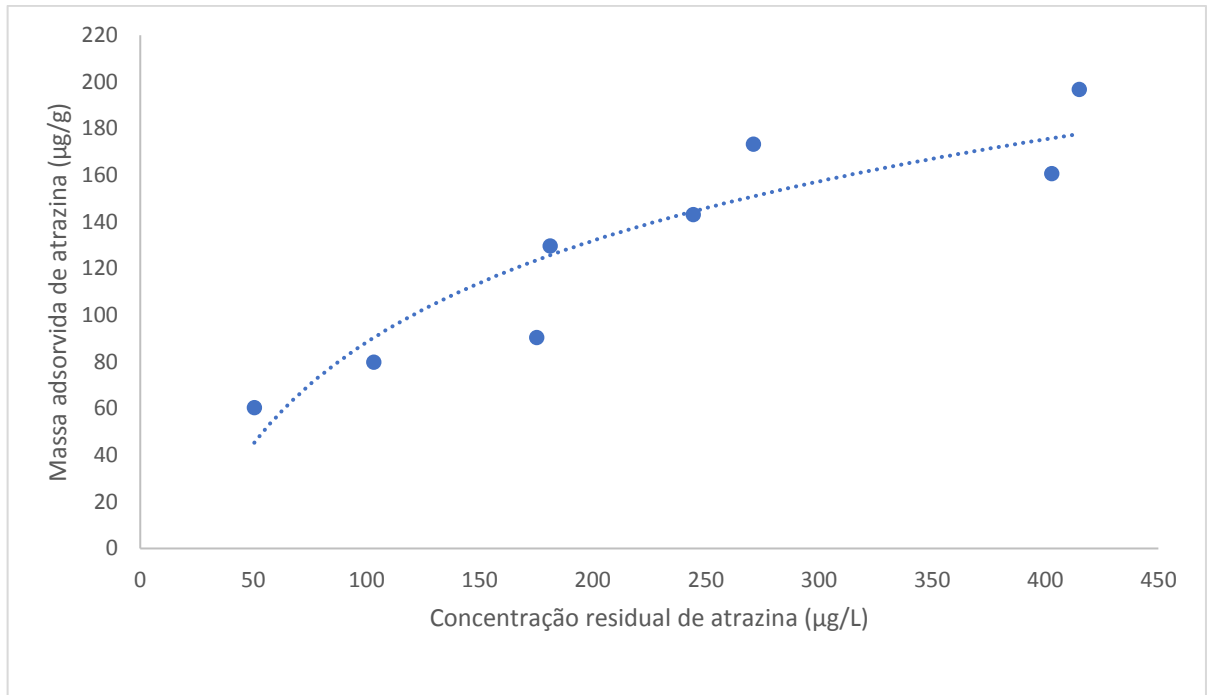
De posse das concentrações iniciais ( $C_i$ ) e das concentrações residuais de atrazina ( $C_e$ ), que foram detectadas no HPLC, obteve-se as capacidades adsorptivas ( $Q_e$ ), calculadas pela equação 7 para cada ponto:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot \text{Volume da solução}}{\text{massa da argila}} \quad (\text{eq. 7})$$

Os resultados referentes a adsorção para as argilas *in natura* e organofilizada A1, estão apresentados nas isotermas a seguir (Figuras 36 e 37), que relacionam a massa adsorvida de atrazina pelo adsorvente ( $Q_e$ ) com a concentração residual de atrazina presente na solução ( $C_e$ ).



**Figura 36.** Isotherma da argila *in natura*.



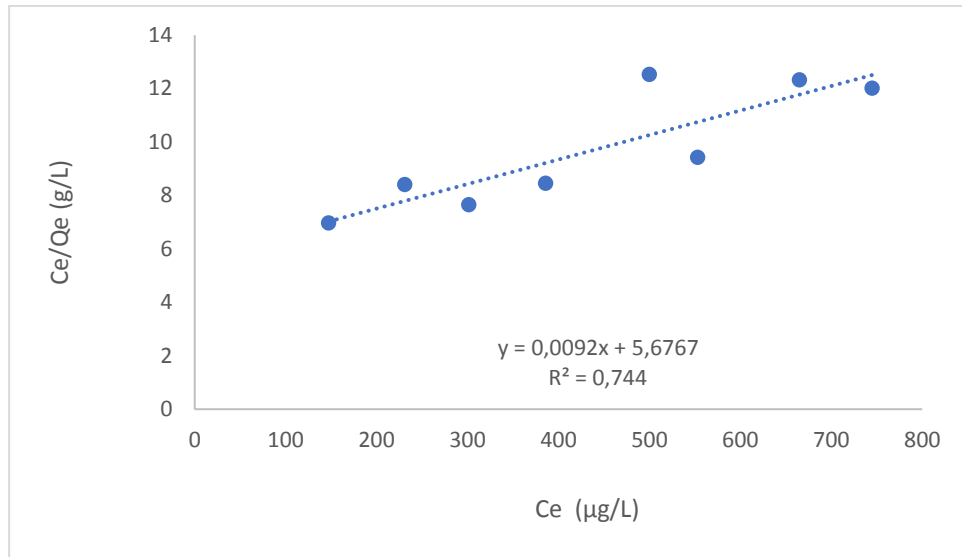
**Figura 37.** Isoterma da argila A1.

Os perfis observados nas isotermas acima foram côncavos para baixo (vide Figura 8), demonstrando que as isotermas são favoráveis, pois consegue-se obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorvato na solução. (RUTHVEN, 1984) e (DUARTE-NETO, *et al.*, 2014).

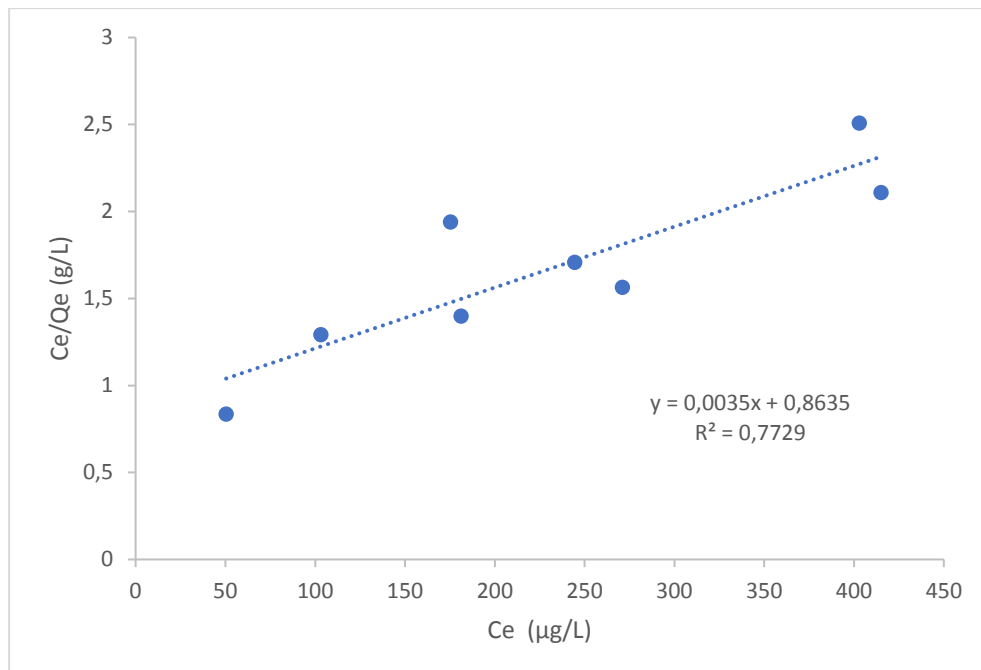
YILMAZ e YAPAR (2004) estudaram a adsorção de alguns argilominerais por meio de isotermas ( $Q_e$  versus  $C_e$ ), onde avaliaram o melhor adsorvente. Baseado neste estudo e analisando as isotermas apresentadas nas Figuras 36 e 37, verificou-se que a capacidade de adsorção foi bem maior para a argila organofílica A1 quando comparada com a argila *in natura*. Como exemplo, para o ponto 4 das curvas têm-se: Argila *in natura* = 45,64 µg/g e A1 = 129,59 µg/g de massa adsorvida de atrazina.

Posteriormente, com base nas equações 2 e 4, obteve-se as isotermas construídas a partir dos dados experimentais dos ensaios com as argilas para os modelos de Langmuir e de Freundlich linearizados (Figuras 38 a 41).

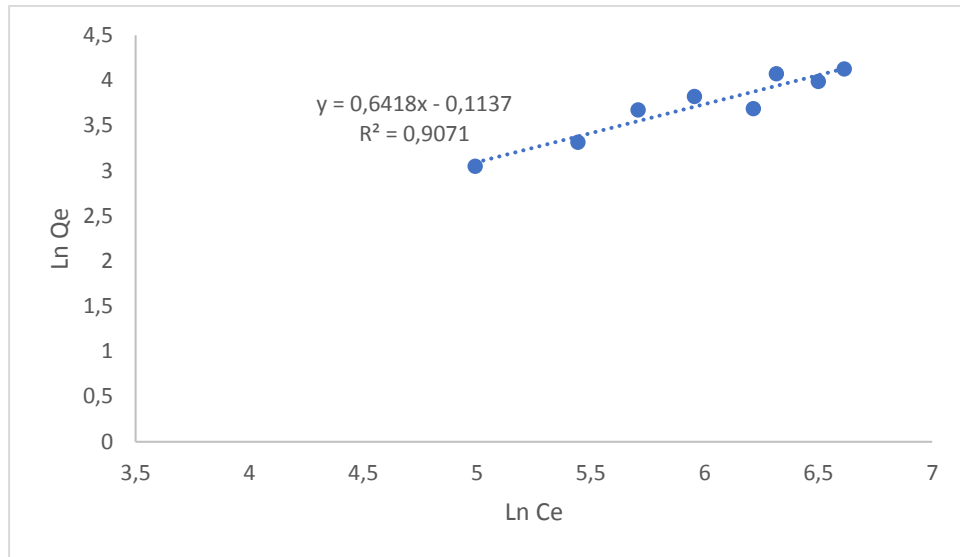




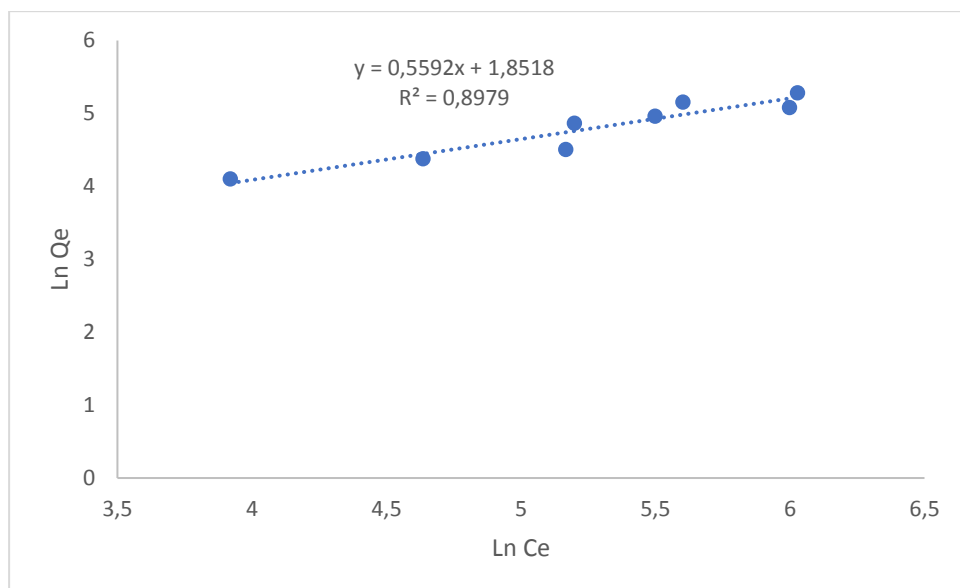
**Figura 38.** Linearização para o modelo de adsorção de Langmuir da argila *in natura*.



**Figura 39.** Linearização para o modelo de adsorção de Langmuir da argila A1.



**Figura 40.** Linearização para o modelo de adsorção de Freundlich da argila *in natura*.



**Figura 41.** Linearização para o modelo de adsorção de Freundlich da argila A1.

A Tabela 9 traz os parâmetros de adsorção para ajuste linear das isotermas de Langmuir e Freundlich das argilas *in natura* e organofilizada A1, que foram calculados a partir das equações 2 e 4 e das isotermas das Figuras 38 a 41.

**Tabela 9.** Parâmetros de adsorção para ajuste linear das isotermas de Langmuir e Freundlich das argilas *in natura* e organofilizada A1.

Argila	Parâmetros Isoterma de Langmuir		Parâmetros Isoterma de Freundlich		
	b	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>
Argila <i>in natura</i>	108,7	0,74	0,892	0,6418	0,91
Argila A1	285,7	0,77	6,379	0,5592	0,90

Com os dados da Tabela 9, verificou-se que o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais, ou seja, o que apresentou melhor R<sup>2</sup>, foi o modelo de Freundlich. Este sugere que a adsorção ocorre em multicamadas.

Segundo os autores SNOEYINK e JENKINS (1980) e CRITTENDEN *et al.* (1998), *apud* VAZZOLER (2005), a constante 1/n indica o quanto é espontânea e forte a adsorção, ou seja, a existência de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Assim, quanto menor 1/n, maior é a força de adsorção. Ainda, seus valores devem situar entre 0 e 1, para que a adsorção seja considerada favorável.

Desta forma, fazendo um comparativo entre os parâmetros de Freundlich (Tabela 9), observa-se que a capacidade de adsorção do adsorvente (K<sub>F</sub>) foi bem maior para A1. Além disso, para esta mesma argila, tem-se um valor de 1/n menor, o que mostra que adsorveu de uma forma mais intensa que a argila *in natura*.

Sendo assim, a argila organofilizada A1 mostrou-se um adsorvente com um desempenho muito superior à argila *in natura*, validando e ratificando a importância do processo de organofilização.

Em seus estudos SNOEYINK (1990) e NG *et al.* (2002), *apud* MULLER (2008), e DI BERNARDO (2005), concluíram que a isoterma de Freundlich é a função que mais se ajusta aos dados relacionados à adsorção de contaminantes em processos de tratamento de água, condizendo com os obtidos neste estudo.

Como uma recomendação, Yu *et al.* (2008) sugerem que as isotermas de adsorção devam ser obtidas em níveis de concentração de equilíbrio similares à sua faixa de aplicação prática, devido aos seus parâmetros serem dependentes da faixa de concentração dos contaminantes.

## 5. CONCLUSÃO

As argilas organofílicas preparadas a partir da argila bentonita *in natura* foram obtidas satisfatoriamente, o que pode ser verificado pelas análises de caracterização realizadas.

A fluorescência de raio X da argila bentonita *in natura* revelou composição característica de argilas esmectitas, bem como o valor da CTC foi consistente com os encontrados na literatura.

Nas análises de DRX evidenciaram um aumento do distanciamento basal d001 após o tratamento com organofilização, ou seja, um aumento na distância basal entre as camadas dos argilominerais, confirmando efetivamente a intercalação das moléculas dos sais quaternários de amônio entre as lamelas das argilas.

As análises de MEV mostraram uma morfologia moderadamente agregada, sugerindo que o processo de intercalação aumentou a tendência de formação de aglomerados.

As bandas apresentadas nas análises de infravermelho foram características das moléculas dos sais quaternários de amônio, confirmando a organofilização das argilas.

As análises TG / DTG indicaram o surgimento de uma etapa adicional de perda de massa, que está associada aos picos de perda da massa da molécula orgânica por decomposição.

O ensaio de inchamento de Foster mostrou maior eficiência em argilas organofílicas, sendo possível correlacionar o sucesso da organofilização com a afinidade para absorver e adsorver compostos orgânicos. O processo de organofilização, o qual as argilas foram submetidas, alterou o caráter naturalmente hidrofílico para hidrofóbico e organofílico.

As modificações ocorridas nas argilas, em função da troca dos cátions inorgânicos por cátions orgânicos, acarretaram espaços interlamelares disponíveis para adsorção de contaminantes orgânicos, cuja afinidade pelas argilas foi confirmada nos ensaios de adsorção.

No estudo das isotermas para adsorção da atrazina em soluções aquosas, foi observado um desempenho superior para argila organofílica escolhida se comparada com a argila *in natura*, apontando para o potencial uso deste tipo de argila na remoção

dos compostos orgânicos.

Contudo, consideram-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Preparo de argilas organofílicas a partir de outros materiais argilosos;
- Preparo de argilas organofílicas com outros sais quaternários amônio;
- Avaliar argilas preparadas com diferentes concentrações de sais quaternários de amônio e sua influência na adsorção;
- Estudar a aplicação das argilas organofílicas para remoção de outros compostos orgânicos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. **Recursos Minerais do Brasil**. Editora Edgard Blucher, Vol I, 1973.

AMORIM, L.V., VIANA, J.D., FARIAS, K.V., BARBOSA, M. I., FERREIRA, H.C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. *Revista Matéria*, v. **11**, n. 1, pp. 30 – 40, 2006.

ARAÚJO, A.L.P.; SILVA, M.C.C.; GIMENES, M.L.; BARROS, M.A.S.D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada. *Scientia Plena*.v. **5**, n.12, 2009.

BERGAYA, F., LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*.Handbook of Clay Science, Volume 1,1st Edition,vol.**19**. n1. 2001.

BERTAGNOLLI, C.. Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados do petróleo. Grau de dissertação de mestrado -UNICAMP, São Paulo, 2010.

CALLISTER Júnior, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. 2002.

CARMO, D. A., CARMO, A. P. B., PIRES, J. M. B., OLIVEIRA J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. *Amby-água*, 2013.

COELHO, E.R.C., VAZZOLER, H., LEAL, W.P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. *Eng Sanit Ambient*, v.**17**, n.4, p 421-428, 2012.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio ambiente Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Resolução n.º 357 de 18/03/2005 - Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2ª ed. 2v. Rima: São Carlos, 2005.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMÔNICA-FREIRE, E. M. Contaminação do Ambiente Aquático por agrotóxico: Vias de contaminação e dinâmica dos agrotóxicos no Ambiente Aquático. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. **9**, p. 1-18, 1999.

DUARTE-NETO, J. F., CARTAXO, J. M., NEVES, G. A., MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. **9**, n. 1, 2014.

FERREIRA, H.S., CAMPOS, L.F.A., MENEZES, R.R., CARTAXO, J.M., SANTANA, L.N.L., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas. *Cerâmica*, v **59**, p.277-284, 2013.

GRUNDGEIGER, E., LIM, Y.H., FROST, R.L., AYOKO, G. A., XI, Y. Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine. *Applied clay science*. p. 105–106 e 252–258, 2015.

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

HANNA, R.A.; SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; VIEIRA, A.L. O uso das argilas esmectíticas da região de Franca, SP como adsorventes de compostos petroquímicos. *Ciência & Engenharia*. v. **14**, n.15, p.59-66, 2005.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D., REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Quím. Nova [online]*, v.**22**, n.1, p.58-64, 1999.

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.

MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, H. S., FERREIRA, H. C., MARTINS, A. B., FERREIRA, H. C. Análise da Influência do Tratamento de Purificação no Comportamento de Inchamento de Argilas Organofílicas em Meios não Aquosos. *Cerâmica*, v. **58**, 77-85, São Paulo, 2008.

MULLER, C.C. Adsorção em carvão ativado em pó para a remoção de microcistina de

água de abastecimento público. Grau de dissertação de mestrado - UFRGS, Porto Alegre, p. 121, 2008.

NETO, A.F. A, SILVA, A.A., VALENZUELA-DÍAZ, F.R., RODRIGUES, M. G. F. Estudo de argilas organofílicas usadas na adsorção de xileno e tolueno. 6o Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, Junho 2006, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2006.

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

PEREIRA, K.R.O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. Grau de tese de doutorado – USP, São Paulo, p. 139, 2008.

RAMOS VIANNA, M.M.G., VIEIRA JOSÉ, C.L., PINTO, C.A., BUCHELER, P.M., VALENZUELA DIAZ, F.R. Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo-SP, 2002.

RAYA-RODRIGUEZ, M.T., CYBIS, L.F., MULLER, C.C. Adsorção em carvão ativado em pó para a remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Eng Sanit Ambient I*, v.14, p. 29-38, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1ª ed. Fredericton: University of New Brunswick, 1984.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2ª ed. São Paulo, Editora Edgard Blucher, v.1, 1989.

SANTOS, O. A. A., SILVA, M.G. C. Caracterização térmica de argilas organofílicas destinadas à remoção de óleos combustíveis. TTT 2012 - VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, Atibaia, SP, 2012.

SENE, L., CONVERTI, A., SECCHI, G. A. R., SIMAO, R. C. G. New aspects on



atrazine biodegradation. *Braz. arch. biol. technol. [online]*, v.53, n.2, p. 487-496, 2010.

SILVA, A. R., FERREIRA, V.H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2, p. 26-35, 2008.

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.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7 ed. LTC, 2006.

SOUZA, T. S., ZANINB, H. G., PETERLEVITZB, A., BARANAUSKASB, V., SILVA, G. A., REISA, C., REISA, E. L., TEÓFILO, R. F. MCR-ALS Aplicado no monitoramento quantitativo do processo de eletrodegradação da atrazina usando espectros UV: Resultados comparativos com HPLC-DAD como um método de referência. *Quim. Nova*, v. 39, n. 2, p. 137-145, 2016.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparação ao Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmeclíticas Organofílicas, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. *Key Eng. Mat.*, 189-191, p. 203, 2001.

VALENZUELA-DÍAZ, F.R.; SANTOS, P.S. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. *Química Nova*. v. 24, n.3, p.345-352, São Paulo, 2001.

VAZZOLER, H.. Estudo da adsorção do pesticida atrazina de diferentes qualidades de águas utilizando como adsorvente o carvão ativado. Grau de dissertação de mestrado -UFES, Vitória, 2005.

VOSSEN, C. A. Nanocompósitos de ABS/PA e argilas Organofílicas, grau de dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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.

YILMAZ, N; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl and hexadecyl trimethylammonium bentonites. *Applied Clay Science*. v. **27**, n. 3, p.223-228, 2004.

YU, Z.; PELDSZUS, S.; HUCK, P.M. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound naproxen, carbamazepine and nonylphenol on activated carbon, *Water Research* v. **42**; p. 2873–2882, 2008.

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  $\gamma$ -ray irradiation technique. *European Polymer Journal*, v. **39**, p. 2323-2328, 2003.