

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

OTÁVIO VILAÇA MESQUITA

**Estudo do Processo de Organofilização de uma Argila Proveniente  
da Região Sudoeste do Estado de São Paulo**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2019

OTÁVIO VILAÇA MESQUITA

**Estudo do Processo de Organofilização de uma Argila Proveniente  
da Região Sudoeste do Estado de São Paulo**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Delia do Carmo Vieira

LONDRINA

2019



---

## **Apêndice 11** **TERMO DE APROVAÇÃO**

**OTÁVIO VILAÇA MESQUITA**

### **ESTUDO DO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DE UMA ARGILA PROVENIENTE DA REGIÃO SUDOESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 24 de junho de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Profª. Dra. Alessandra Stevanato  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

---

Profª. Dra. Delia do Carmo Vieira  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Profª. Drª. Silvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

Dedico este trabalho à minha mãe e à minha avó  
que sempre me incentivaram e apoiaram para que  
eu pudesse realizar meus sonhos e atingir meus  
objetivos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, bênçãos e oportunidades que me foram concedidas.

À minha mãe Valéria Bocco Vilaça e minha avó Dely Bocco Vilaça por sempre estarem ao meu lado e dedicaram suas vidas para que eu pudesse realizar meus sonhos e cumprir meus objetivos e que sempre se fizeram presentes independente da distância.

À minha namorada Júlia Zanchettini Barbosa pelo apoio e carinho em todos os momentos que precisei e pela compreensão dos momentos em que me fiz ausente. A toda sua família em especial a seus pais, Maria Madalena Zanchettini Barbosa e Antônio Carlos Molina Barbosa por me receberem tão bem em sua família.

Aos meus tios Fábio Bocco Vilaça e Isabela Rothberg Vilaça pelo auxílio e apoio que me foram fornecidos quando necessário sem os quais minha graduação não seria possível.

À minha orientadora profa. Delia por ter aceitado me orientar, por toda a sua paciência, compreensão, confiança, auxílio e dedicação nesse projeto. E também por ter acreditado em mim e no meu potencial, sem sua confiança esse trabalho não poderia ter sido concluído.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Londrina e a todos os seus professores e funcionários que contribuíram para a minha formação e desenvolvimento profissional.

Aos meus amigos e colegas de curso Rodolfo Peratello, Eduardo Fabiano, Gustavo Pelissari, Giorgio Scolari e André Luiz Gilioli que compartilharam comigo essa jornada e por me conferirem ótimos momentos ao longo do curso.

Ao meu amigo Guilherme de Araujo Almeida que apesar da distância sempre se fez presente nos bons e nos maus momentos.

Aos meus amigos de Bauru por desde o começo da minha graduação me apoiarem e incentivarem nessa caminhada.

Aos meus amigos de Londrina por me ajudarem ao longo desta caminhada e por terem me ajudado nos momentos difíceis e compartilharem bons momentos comigo.

Aos professores e membros da minha banca de TCC1 e TCC2 profa. Dra. Joice Motezuki, prof. Dr. Carlos Eduardo Cava, profa. Dra. Alessandra Stevanato e profa. Dra. Silvia Midori Higa por aceitarem o convite, por compartilharem de seus conhecimentos e sugestões para a melhora deste projeto.

Ao técnico de laboratório do DAEMA Filippe Bernadino e ao estagiário Alexandre Fazan por todo o auxílio e apoio durante todos os processos realizados neste trabalho. À profa. Dra. Alessandra Stevanato do DAQUI pelas análises de infravermelho no modo transmissão. Aos técnicos de laboratório do Laboratório de Multiusuários da UTFPR – Câmpus Londrina pelo processo de centrifugação. Ao técnico Osvaldo Capelo do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina.

*Ter sucesso é falhar repetidamente sem perder o entusiasmo. – CHURCHILL, W.*

## RESUMO

MESQUITA, Otávio. V. **Estudo do Processo de Organofilização de uma Argila Proveniente da Região Sudoeste do Estado de São Paulo**. 2019. 66f. Exame de qualificação – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Os argilominerais são materiais que se encontram amplamente distribuídos na crosta terrestre, os quais apresentam propriedades e aplicações diversificadas, além destas características relevantes, os argilominerais são materiais de baixo custo. Através de processos de purificação e tratamentos específicos, as propriedades dos argilominerais podem ser alteradas que ampliam e diversificam seu espectro de aplicações. Entre estes processos, a organofilização concede ao argilomineral modificado propriedade hidrofóbica de modo que os argilominerais organofilizados podem ser aplicados no tratamento de efluentes industriais, na produção de nanocompósitos, na indústria farmacêutica entre outras aplicações. O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de organofilização de um argilomineral proveniente da região Sudoeste do estado de São Paulo. Neste trabalho investigou-se duas concentrações do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB): acima e abaixo da sua concentração micelar crítica (CMC). A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi realizada para avaliar as alterações das ligações presentes no argilomineral devido ao processo de organofilização. A morfologia dos materiais foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo que as imagens mostraram que o aspecto morfológico dos materiais se mantém após o processo de organofilização. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) também foi investigada e a análise elementar indicou a presença do elemento carbono nas argilas organofilizadas. Todos os resultados indicaram que o argilomineral em estudo apresentou após o processo de organofilização um caráter hidrofóbico. O comportamento hidrofóbico das argilas organofilizadas também foi evidenciado quando estas foram colocadas em contato com a água, pois apenas por inspeção visual ficou evidente a mudança do comportamento hidrofílico para hidrofóbico das argilas após o processo de organofilização. Não menos relevante, as imagens fotográficas mostraram uma mudança notável no ângulo de contato das argilas organofílicas em relação as argilas *in natura* e na forma sódica. Observou-se a partir destas imagens que na concentração do CTAB abaixo da sua concentração micelar crítica apresentou um ângulo de contato maior, ou seja, um material de maior hidrofobicidade foi obtido nesta condição investigada.

**Palavras-chave:** Argilomineral. CTAB. Hidrofobicidade. Ângulo de contato. MEV-EDS

## ABSTRACT

MESQUITA, Otávio. V. **Study of the Organophilization Process of a Clay from the Southwest Region of the State of São Paulo**. 2019. 66p. Undergraduate Thesis – Academic Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná, Londrina, 2019.

The clay minerals are materials widely distributed in Earth's crust, are materials of diverse properties and applications, besides these relevant characteristics, the clay minerals are cheap materials. Through purification processes and specific treatments, the properties of clay minerals can be altered by amplifying and diversifying their spectrum of applications. Among these processes, the organophilization gives the modified clay hydrophobic properties, so organophilic clays can be applied in the treatment of industrial effluents, in production of nanocomposites, in pharmaceutical industry among other applications. The objective of the present work was to study the organophilization process in a clay mineral from southwest region of the state of São Paulo. In this work, two concentrations of the surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) were investigated: above and below its critical micellar concentration (CMC). Molecular Spectroscopy in infrared region (FTIR) was realized to evaluate the changes in the bonds present in the clay minerals due to the organophilization process. The morphology of the materials was investigated by scanning electron microscopy (SEM), and the images showed that the morphological aspect of the materials remains after the organophilization process. Dispersive energy spectroscopy (EDS) was also investigated and elemental analysis indicated the presence of the carbon element in the organophilized clays. All results indicated that the clay mineral under study presented a hydrophobic character after the organophilization process. The hydrophobic behavior of the organophilized clays was also evidenced when they were placed in contact with water, because only by visual inspection it was evident the change of hydrophilic to hydrophobic behavior of clays after the organophilization process. No less relevant, photographic images showed a remarkable change in the contact angle of organophilic clays in relation to sodium and *in natura* clays. It was observed from images that in the CTAB concentration below its critical micellar concentration presented a larger contact angle, that is, a material of greater hydrophobicity was obtained in this condition investigated.

**Key-Words:** Clayomineral. CTAB. Hydrophobicity. Contact angle. SEM-EDS.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema ilustrativo das folhas cristalinas.....	21
Figura 2 – Esquema ilustrativo das estruturas dos argilominerais .....	22
Figura 3 – Esquema representativo da molécula de um tensoativo.....	24
Figura 4 – Esquema representativo do processo de micelização .....	27
Figura 5 – Esquema representativo do processo de troca de íons .....	29
Figura 6 – Esquema representativo da análise via ATR .....	33
Figura 7 – Esquema representativo do ângulo de contato .....	34
Figura 8 – Fluxograma do procedimento experimental realizado .....	35
Figura 9 – Análise CTC, em destaque o halo indicando o ponto de saturação.....	38
Figura 10 – Argila sódicas após a secagem .....	41
Figura 11 – Suspensão de argilas organofílicas abaixo e acima da CMC.. ..	43
Figura 12 – Argilas nos frascos de armazenamento.....	44
Figura 13 – Argilas dispersas em meio aquoso, vista superior .....	44
Figura 14 – Argilas dispersas em meio aquoso, vista lateral .....	45
Figura 15 – Filmes secos .....	45
Figura 16 – Ângulo de contato formado com os filmes das amostras .....	46
Figura 17 – Comportamento dos filmes das amostras em contato com água .....	48
Figura 18 – Espectros no infravermelho por transmissão das argilas <i>in natura</i> e sódica.....	49
Figura 19 – Ampliação dos espectros no infravermelho por transmissão das argilas <i>in natura</i> e sódica.....	50
Figura 20 – Espectros no infravermelho por transmissão das argilas sódica e organofílicas obtidas em KBr .....	51
Figura 21 – Ampliação dos espectros no infravermelho por transmissão das argilas sódica e organofílicas obtidas em KBr .....	52
Figura 22 – Espectros no infravermelho por ATR .....	54
Figura 23 – Ampliação dos espectros no infravermelho por ATR .....	55
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura 1600 x: A – sódica, B – 30% abaixo da CMC, C – 30% acima da CMC .....	56

Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura 6000x: A – sódica, B – 30% abaixo da CMC, C – 30% acima da CMC .....	56
Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura 12000x: A – sódica, B – 30% abaixo da CMC, C – 30% acima da CMC .....	57
Figura 27 – Gráficos obtidos por espectroscopia por energia dispersiva da argila organofílica 30% abaixo da CMC .....	57
Figura 28 – Gráficos obtidos por espectroscopia por energia dispersiva da argila organofílica 30% acima da CMC .....	58
Figura 29 – Gráficos obtidos por espectroscopia por energia dispersiva da argila sódica .....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de argilas .....	20
Tabela 2 – Classificação dos filossilicatos relacionados aos argilominerais. ....	23
Tabela 3 – Tensoativos classificados pela sua carga na cabeça-polar.....	26
Tabela 4 – Compostos utilizados em metodologias de organofilização .....	30
Tabela 5 – Principais ligações encontradas e números de ondas em que são observadas .....	51

## LISTA DE SÍMBOLOS

ATR	Reflectância Total Atenuada
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
$\xi$	Carga por fórmula
CMC	Concentração Micelar Crítica
ERI	Elemento de Reflexão Interna
$d_p$	Penetração da radiação
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo de incidência
$\theta_{1s}$	Ângulo de contato
$W_a$	Trabalho de adesão
$\gamma_{LV}$	Tensão superficial do líquido
MBI	Índice de Azul de Metileno
meq	Miliequivalente
E	Miliequivalente de azul de metileno por mililitro
V	Volume de azul de metileno
W	Massa de argila utilizada

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivos Gerais.....	18
2.2	Objetivo Específico.....	18
3	JUSTIFICATIVA.....	19
4	REFERENCIAL TEÓRICO .....	20
4.1	Argilas .....	20
4.2	Argilominerais .....	21
4.3	Tensoativos.....	23
4.3.1	Introdução.....	23
4.3.2	Classificação.....	25
4.3.3	Propriedades dos tensoativos.....	27
4.4	Organofilização .....	28
4.4.1	Definição.....	28
4.4.2	Rotas de organofilização.....	29
4.4.3	Aplicações das argilas organofílicas .....	30
4.5	Análise de infravermelho.....	31
4.5.1	Espectroscopia de absorção na região de infravermelho por transmissão/absorção.....	31
4.5.2	Reflectância total atenuada (ATR).....	32
4.6	Molhabilidade .....	33
5	MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
5.1	Obtenção da argila.....	35
5.2	Processos de modificação da argila.....	36
5.2.1	Processos de modificação para a forma sódica.....	36
5.2.2	Análise da capacidade de troca catiônica (CTC) .....	37
5.2.3	Processo de organofilização.....	39
5.4	Análise do comportamento hidrofílico/hidrofóbico.....	40
5.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	40
5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
6.6	Análise do comportamento hidrofílico/hidrofóbico.....	42

6.1.1	Argilas em contato com água.....	42
6.1.2	Água em contato com os materiais depositados nas lâminas de vidro .....	45
6.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho .....	49
6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	55
6.4	Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	57
7	CONCLUSÃO .....	59
8	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....	60
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>61</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As argilas são materiais que acompanham a evolução do homem desde os tempos antigos, empregadas na construção de moradias, recipientes e artigos artesanais. Nos tempos atuais, assim como o homem, o conhecimento sobre argilas também evoluiu, de forma que é possível encontrar argilas sendo utilizadas nos setores de fundição metalúrgica, refratários, materiais adsorventes, cargas para materiais poliméricos, entre outras aplicações (SASS, 2011).

Essa extensa gama de aplicações se deve a enorme variedade de argilas distribuídas na crosta terrestre, no entanto a maioria das aplicações requer que as argilas passem por processos de modificação para adquirirem propriedades específicas para posteriormente serem aplicadas (MORENO, 2012).

Entre as características que despertam o interesse para aplicações tecnológicas das argilas nas mais diversas áreas, pode-se destacar sua capacidade de inchamento, capacidade de adsorção, plasticidade, propriedades reológicas, propriedades térmicas e facilidade de alteração de suas propriedades utilizando de processos específicos (MORENO, 2012).

A modificação superficial das argilas está entre os processos mais investigados e têm despertado grande interesse, pois permitem ampliar suas áreas de aplicações científico-tecnológico. Dentre esses processos pode-se destacar a organofilização que visa alterar o comportamento hidrofílico das argilas para assim apresentarem comportamento organofílico (SILVA; FERREIRA, 2008).

A necessidade de materiais de baixo custo para uso de tratamentos de resíduos industriais nos efluentes, tratamentos de acidentes ambientais gerados por derramamento de petróleo e seus derivados, revestimento de tanques de resíduos e de aterros, tratamentos de água visando a retirada de óleo e outros contaminantes orgânicos, bem como outros setores de aplicação das argilas organofílicas; torna o estudo das propriedades destas, um dos mais importantes para avaliar as vantagens desses materiais em escala industrial, pois as mesmas apresentam maior espectro de aplicação em escala industrial do que as argilas não modificadas (GUO, et al., 2018).

Os contaminantes metálicos bem como o derramamento de petróleo e seus derivados são provenientes das mais diversas fontes, tais como: o errôneo descarte de produtos contaminantes após seu uso, o despejo de lixos industriais de forma

inadequada, acidentes ambientais, atividades de mineração, etc. A alta concentração de contaminantes nos meios hídricos afeta de maneira negativa o equilíbrio ecológico, visto que a água irá agir como transportadora da contaminação para a fauna, flora e comunidades humanas, de modo que são causados grandes e complexos impactos ambientais (ALBUQUERQUE; MUNIZ; BRITO, 2017).

As argilas organofílicas também encontraram um amplo espectro de aplicações na produção de compósitos, os nanocompósitos polímero-nanoargilas que, devido as suas características únicas e muito atrativas em diversos setores industriais vêm sendo cada vez mais estudados, explorados e analisados. Entre as principais características que certos compósitos podem apresentar pode-se destacar: baixa densidade, boa condutividade elétrica e biocompatibilidade. De modo que, o estudo dessa classe de compósitos se faz necessário para otimizar o processo destes que se tornaram materiais de grande destaque e importância científico-tecnológico (GUO et al., 2018).

O presente trabalho investigará o processo de organofilização de uma fração de um argilomineral proveniente da região Sudoeste do estado de São Paulo, verificando as alterações de propriedades e características resultantes desse processo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

Realizar a modificação superficial da fração de uma argila proveniente do estado de São Paulo.

### 2.2 Objetivo Específico

- Avaliar o processo de organofilização na fração da argila;
- Avaliar as alterações na estrutura e no comportamento do material após o processo de organofilização;
- Realizar análises para determinação do grau de troca catiônica (CEC) da argila;
- Utilizar análises de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva antes e após o processo de organofilização.

### 3 JUSTIFICATIVA

As argilas apresentam diversas propriedades interessantes, o que resulta em várias aplicações científico-tecnológico, e ainda são materiais de fácil extração e de grande distribuição na crosta terrestre, resultando assim em uma matéria-prima de baixo custo.

A partir de processos de purificação e de modificação da superfície é possível alterar suas propriedades. Dentre estes processos, têm-se a organofilização, que consiste em trocar os cátions intercambiáveis por radicais orgânicos, de modo que, o caráter hidrofílico característico das argilas seja alterado para um caráter hidrofóbico (SILVA; FERREIRA, 2008).

As argilas organofílicas apresentam um amplo espectro de aplicações em diversos setores industriais, tendo aplicações destacadas nos seguintes setores: aplicações na remediação de sítios contaminados com petróleo e seus derivados; produtos farmacêuticos; revestimentos de aterros; vernizes refratários; aditivos reológicos de tintas, lubrificantes e cosméticos, entre outras aplicações (SILVA; FERREIRA, 2008).

Outro setor de pesquisa das argilas organofílicas que vêm ganhando cada vez mais relevância tanto no âmbito científico quanto no industrial, é a produção de nanocompósitos polímero-nanoargila. Esses nanomateriais apresentam diversas aplicações tecnológicas, sendo que 75-80% dos nanocompósitos polímeros-nanoargilas tem aplicação nas áreas automotiva, aeronáutica, modificação reológica, área biomédica, pré-tratamento de água residuária e de indústrias de embalagens (GUO et al, 2018).

Por fim, os nanocompósitos polímeros-argilas tem aplicações específicas tais como: nanoargila/polímero condutor, biocompósitos e filmes híbridos de argila organofílica (GUO et al, 2018).

Visto a grande importância do processo de organofilização em diversos setores industriais e no âmbito científico-tecnológico. O presente trabalho tem como importância o estudo de um argilomineral que está em fase de estudo, e que pode se tratar de um novo material.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 Argilas

O termo “argilas”, apesar de ainda não possuir uma classificação bem definida dentro dos diversos ramos científicos e tecnológicos, geralmente se refere a um grupo de materiais naturais, que apresentam alta plasticidade e são constituídos por partículas cristalinas de granulometria de diâmetro esférico inferior a 2  $\mu\text{m}$ , denominadas de argilominerais. Grande parte das propriedades das argilas são determinadas pelos argilominerais apresentados em sua composição, assim como o tipo de estrutura cristalina assumida pelos mesmos (MORENO, 2012).

A composição química das argilas depende de sua rocha de origem e do intemperismo sofrido pelas mesmas. Entre as impurezas que podem ser encontradas nas argilas têm-se os minerais não-argilosos e materiais orgânicos (NETO et al., 2014). Na Tabela 1 são apresentados alguns tipos de argilas, bem como sua origem e o(s) principal(is) argilomineral(is) que as constituem.

**Tabela 1 – Tipos de argila, suas origens e seus principais constituintes.**

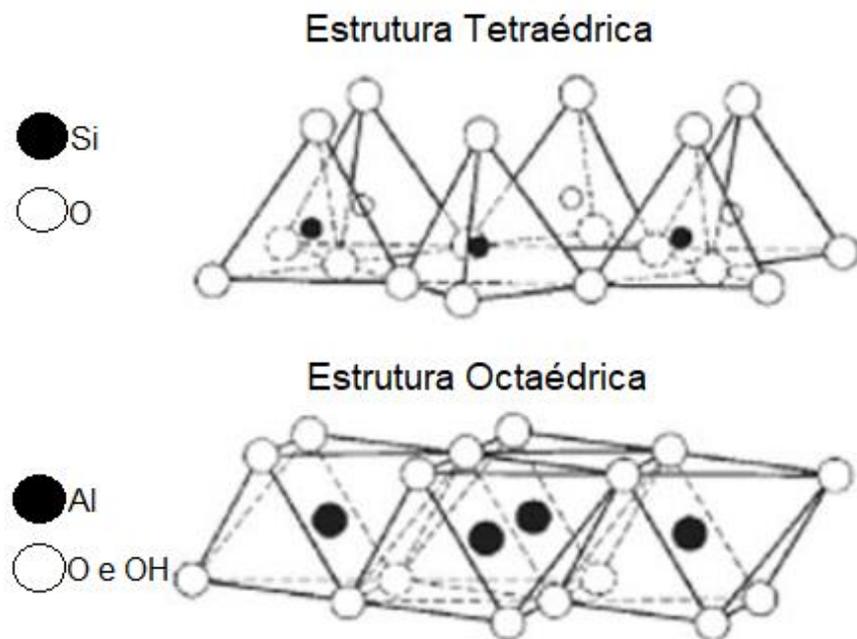
Argila	Origem	Principal argilomineral constituinte
Ball clay	Sedimentar	Caulinita
Bentonita	Rocha vulcânica alterada	Montmorillonita
Bleaching Earth	Bentonita ativada por ácido	Montmorillonita decomposta
Common clay	Sedimentar ou por intemperismo	Normalmente Illita/Esmectita
China clay	Hidrotermal	Caulinita
Fire clay	Sedimentar	Caulinita
Flint clay	Sedimentação com subsequente diagênese	Caulinita
Fuller's Earth	Sedimentar, residual ou hidrotermal	Montmorillonita, algumas vezes Paligorskquite e Sepiolita
Primary kaolin	Residual ou alteração hidrotermal	Caulinita
Secondary kaolin	Sedimentação autigênica	Caulinita
Refractory clay	Sedimentação autigênica	Caulinita
Laponite	Sintética	Hectorita

**Fonte: Adaptado de BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006.**

## 4.2 Argilominerais

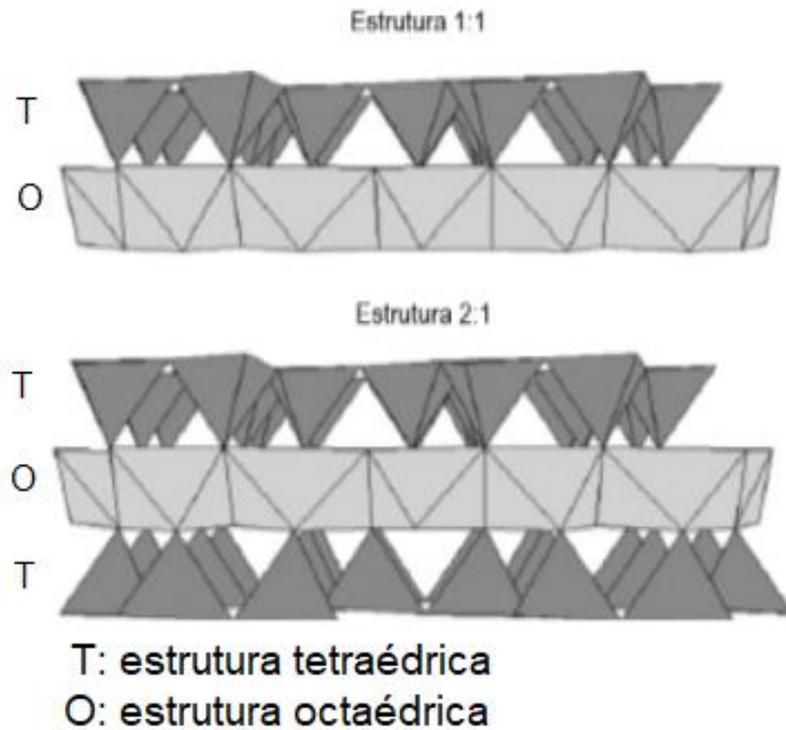
Os argilominerais são classificados como silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados. Quando se apresentam no formato de folhas são denominados como filossilicatos, os quais apresentam estruturas compostas por folhas contínuas de silicato com formatos hexagonais e folhas octaédricas de metais trivalentes e bivalentes. Utilizando o critério de semelhanças composicionais e estruturais os argilominerais podem ser divididos em dois grupos, o grupo 1:1 que apresenta uma camada tetraédrica ligada a uma camada octaédrica e o grupo 2:1 que apresenta uma camada octaédrica disposta entre duas camadas tetraédricas (COELHO; SANTOS, 2007). Na Figura 1 tem a representação esquemática das estruturas tetraédrica e das octaédrica, na Figura 2 têm-se a representação das estruturas formadas pelos argilominerais.

Figura 1: Esquema ilustrativo das estruturas tetraédrica e octaédrica



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009.

**Figura 2: Esquema ilustrativo das estruturas 2:1 e 1:1.**



Fonte: Adaptado de BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006.

Os filossilicatos apresentam pequenos cristais e o formato de suas partículas tendem a apresentar orientação preferencial, de modo que em uma análise de difração de raios X, os planos basais difratam com maior intensidade, por conta disso comumente utiliza-se deste ensaio como um método preliminar de identificação dos argilominerais presentes na amostra (MORENO, 2012).

Na Tabela 2 é apresentada a classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos representantes de cada classe, bem como a carga por fórmula ( $\xi$ ) de cada grupo.

Os argilominerais são comumente caracterizados por propriedades específicas que os diferenciam de outros. Alguns exemplos dessas propriedades são suas estruturas arranjadas no formato de finas camadas de espessuras próximas de 1 nm, plasticidade, aumento de dureza após passar por um processo de secagem ou queima, camadas com estrutura anisotrópica e facilidade de modificar suas superfícies interna e externa (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

**Tabela 2 – Classificação dos filossilicatos relacionados aos argilominerais.**

Tipos de lamela	Dimensão (Å)	Carga por fórmula ( $\xi$ )	Grupo	Subgrupo	Octaedro	Minerais
1:1	7	$\xi \sim 0$	Caulinita Serpentina	Caulinita	Tri-	Crisotilo, antigorita, lizardita, odinita, bertienita
				Serpentina	Di-	Caulinita, dickita, nacrita, haloisita
	9	$\xi \sim 0$	Talco- Pirofilita	Talcos Pirofilita	Tri- Di-	Talco, willemseita Pirofilita
2:1	14	$\xi \sim 0,2-0.6$	Esmectita	Saponita	Tri-	Saponita, Hectorita
				Montmorilonita	Di-	Montmorilonita, beidelita, nontronita
	14	$\xi \sim 0,2-0.6$	Vermiculita	Trioctaédricas	Tri-	Vermiculita
				Diocetaédricas	Di-	Vermiculita
	10	$\xi \sim 1$	Mica	Triocetaédricas	Tri-	Biotita, flogopita, lepidolita
				Diocetaédricas	Di-	Muscovita, paragonita
10	$\xi \sim 2$	Mica quebradiça	Triocetaédricas	Tri-	Clintonita	
			Diocetaétricas	Di-	Margarita	
2:1:1	14	$\xi \sim \text{variável}$	Clorita	Triocetaétricas	Tri-Tri	Nome baseado no cátion ( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ )
				Diocetaédricas	Di-Di	Donbasita
				Di, Triocetaédricas	Di-Tri	Suodoita, cookeita

Fontes: Adaptado de SCAPIN (2003); MOSCOFIAN (2009).

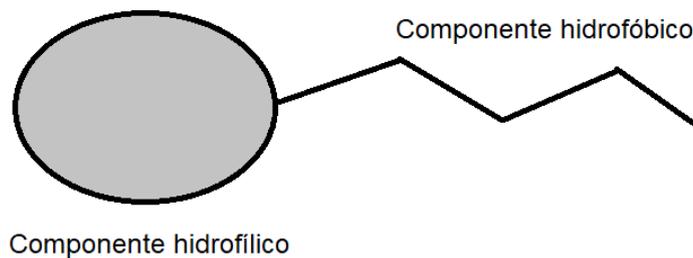
### 4.3 Tensoativos

#### 4.3.1 Introdução

Também conhecidos como surfactantes, esta classe de substâncias apresenta como principal característica a adsorção em interfaces e a formação de agregados coloidais quando aplicados em baixas concentrações em uma solução (GALGANO, 2012).

Além disso os tensoativos apresentam estrutura anfifílica, ou seja, sua estrutura química apresenta um componente molecular com alta atração pelo solvente, e outro componente molecular com baixa atração pelo solvente. Como normalmente os tensoativos são utilizados em meio aquoso, tais componentes são comumente chamados de hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente. A parte hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares (cabeça-polar), enquanto que a parte hidrofóbica normalmente constitui-se de uma ou mais cadeias carbônicas ramificadas ou não (cauda) (GALGANO, 2012). Um esquema de uma molécula de tensoativo pode ser observado na Figura 3.

**Figura 3 – Esquema representativo da molécula de um tensoativo.**



**Fonte: Autoria própria.**

Devido a suas características únicas, os surfactantes podem ser utilizados em diversas aplicações dentro da indústria que possam envolver: detergência, separação de fases, umectância, solubilização, lubrificação, entre outras similares. Deste modo os surfactantes podem ser utilizados em praticamente todos os setores industriais, desde processos primários dentro dos setores de mineração e petrolífero (limpeza, purificação), até em processos finais dentro da produção de alguns produtos (tintas, cosméticos, alimentos e produtos farmacêuticos) (GALGANO, 2012).

#### 4.3.2 Classificação

Os tensoativos normalmente são classificados de acordo com a carga do componente polar, de modo que existem quatro classes de tensoativos: aniônicos (detergentes, emulsificantes, dispersantes e umectantes), catiônicos (germicidas, condicionadores de cabelo, amaciantes de roupas), anfóteros (produtos cosméticos) e não-iônicos (detergentes, emulsificantes, dispersantes e umectantes) (OLIVEIRA, 2013; GALGANO, 2012).

Os tensoativos não-iônicos quando aplicados em soluções aquosas não apresentam formação de íons, de modo que, as interações predominantes entre as cabeças dessa classe de tensoativos é o impedimento estérico, além disso suas propriedades são pouco afetadas pelo pH (OLIVEIRA, 2013).

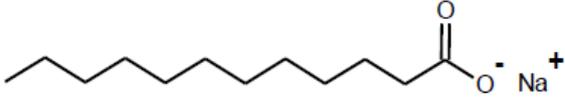
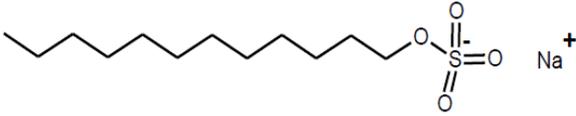
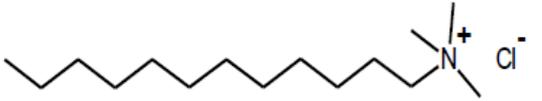
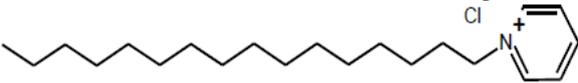
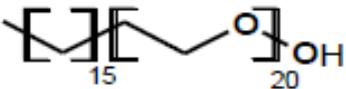
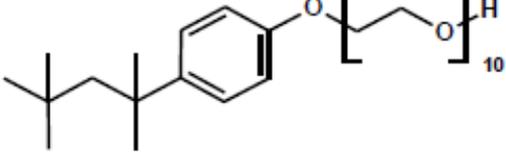
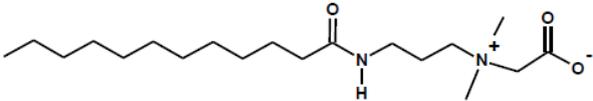
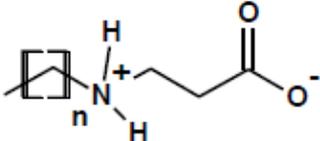
Tensoativos aniônicos apresentam grupamentos funcionais que fornecem íons negativamente carregados na parte polar quando são ionizados em solução aquosa, tem como maior representante os sabões e aminocompostos (OLIVEIRA, 2013).

Os tensoativos catiônicos são aqueles que seus grupamentos funcionais fornecem íons positivamente carregados na parte polar quando ionizados em solução aquosa, seus maiores representantes são os sais quaternários de amônio que apresentam fórmula estrutural dada por  $R_nX^+Y^-$ , sendo que R é uma cadeia hidrofóbica, X um elemento capaz de formar estrutura catiônica e o Y por fim atua como um contra-íon (OLIVEIRA, 2013).

Os tensoativos anfóteros (também chamados de zwitteriônicos) possuem cargas positivas e negativas, sendo assim, em solução aquosa exibem características aniônicas e catiônicas, porém para essas características irão depender do pH da solução. Em um pH inferior a 4, o tensoativo irá agir como um tensoativo catiônico, em um pH entre 4 e 9 irá agir como um tensoativo não-iônico, e por fim para valores de pH entre 9 e 10, o tensoativo anfótero irá agir como um tensoativo aniônico (OLIVEIRA, 2013).

A Tabela 3 apresenta alguns exemplos de tensoativos classificados por sua carga na cabeça-polar, bem como algumas de suas aplicações e suas estruturas.

**Tabela 3 – Tensoativos classificados pela sua carga na cabeça-polar.**

Classe	Nome	Estrutura	Aplicações
Aniônicos	Dodecanoato de sódio (sabão)		Sabonetes em barra
	Dodecilsulfato de sódio (SDS)		Detergentes, Espessante em sabonetes líquidos e pasta de dente
Catiônicos	Cloreto de dodecil trimetilamônio		Emulsificantes, Amaciantes têxteis
	Cloreto de cetilpiridínio		Cremes dentais e enxaguantes bucais
Não- iônicos	Éter hexadecil-polióxietilênico		Emulsionantes industriais para tintas e cosméticos
	Éter 1,1,3,3-tetrametil-butil-fenil (9,5)-poli-oxietilênico		Detergentes industriais e laboratoriais
Anfóteros	Cocoamido propilpetaína		Espessantes, agentes antiestáticos
	N-alquibetaínas		Bactericidas, inibidores de corrosão

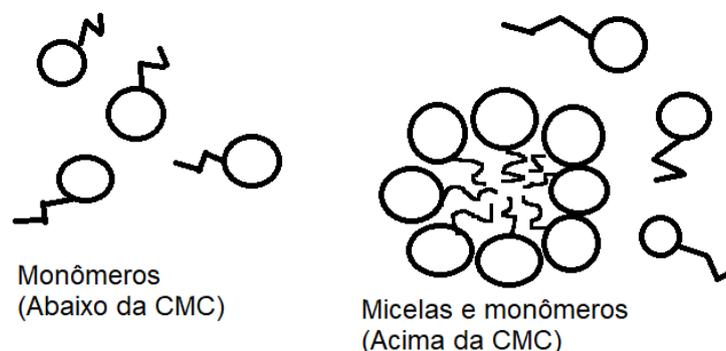
Fonte: Adaptado de GALGANO, 2012.

### 4.3.3 Propriedades dos tensoativos

Entre as principais características dos tensoativos, têm-se a capacidade de formação de ambientes micelares, ou seja, ambientes formados por micelas (agregados moleculares que apresentam regiões hidrofílicas e hidrofóbicas) organizadas. A partir de certa concentração, as micelas tendem a se associar espontaneamente em solução aquosa, de modo que formam grandes agregados coloidais, essa concentração é chamada concentração micelar crítica (CMC) (OLIVEIRA, 2013).

Os monômeros do tensoativo se orientam preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares se orientam para o ar, reduzindo assim a tensão interfacial, abaixo da CMC o tensoativo se encontra na forma de monômeros, porém próximo a CMC um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas é apresentado. Um balanço complexo de forças intermoleculares, impedimento estérico, ligações de hidrogênio e interações de van der Waals caracterizam o processo de micelização. A principal força de atração é o efeito hidrofóbico das caudas, enquanto que a principal força de repulsão é gerada pelo impedimento estérico e interações eletrostáticas entre as cabeças polares, quando ambas as forças de atração e repulsão se encontram em equilíbrio ocorre a micelização (OLIVEIRA, 2013).

**Figura 4 – Esquema representativo do processo de micelização.**



**Fonte: Autoria própria.**

Quando ocorre a formação de micelas é possível observar grandes mudanças no comportamento de algumas propriedades dos tensoativos em solução, como por

exemplo: espalhamento de luz, viscosidade, tensão superficial e capacidade de solubilização de solutos. Além disso, a concentração micelar crítica é influenciada por três principais fatores: natureza do tensoativo, temperatura e força iônica (OLIVEIRA, 2013).

#### 4.4 Organofilização

##### 4.4.1 Definição

O processo de organofilização consiste de um processo de troca iônica, no qual os cátions da estrutura do argilomineral que apresentam capacidade de troca catiônica, são substituídos por cátions orgânicos. Essa troca permite que o espaçamento entre as camadas seja aumentado, de modo que aumente o número de sítios ativos expostos. Portanto, o processo de organofilização altera o comportamento hidrofílico da argila, permitindo assim que após a troca catiônica, a argila apresente um elevado comportamento hidrofóbico. Por consequência, o processo de organofilização resulta em uma capacidade de expansão e dispersão em meios orgânicos (NETO et al., 2014).

A organofilização é geralmente realizada em argilas que apresentam argilominerais esmectíticos. Estes argilominerais apresentam silicatos de alumínio e magnésio do tipo 2:1 e apresenta deficiência de cargas positivas em sua estrutura, apresentando assim excesso de cargas negativas, tal excesso de carga é contrabalanceada por cátions que ficam localizados entre as camadas da argila (BARUEL et al., 2017).

O caráter hidrofóbico da argila organofílica está intrinsecamente relacionado com o grau de substituição catiônica realizado em sua síntese. Fatores como a troca inadequada de cátions durante o processo de organofilização, presença de contaminantes ou escolha inadequada do sal quaternário podem fazer com que a argila organofílica apresente propriedades indesejadas durante sua aplicação (FERREIRA et al., 2008).

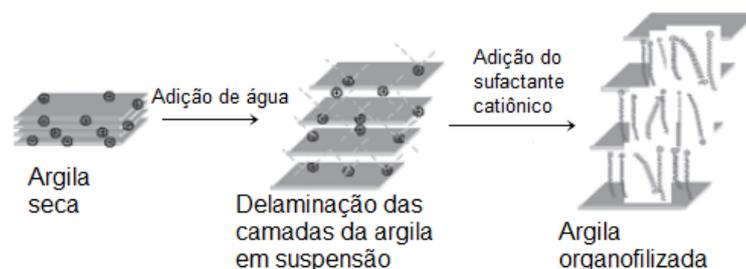
#### 4.4.2 Rotas de organofilização

A organofilização de argilas usualmente é realizada utilizando-se a metodologia de troca de íons. Essa metodologia usualmente utiliza-se de sais quaternários de amônio, pois os mesmos apresentam facilidade de troca com os cátions mono ou divalentes localizados entre as camadas da argila. No entanto, tais sais não suportam processamentos que envolvam temperaturas muito elevadas como é o caso da produção de polímeros que utilizem argilas como reforços submetidos a processos de extrusão (BARUEL et al., 2017; PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

Para processos que envolvam temperaturas de processamentos mais altas os sais de fósforo são descritos como mais estáveis do que os sais de amônio, além disso, compostos de fósforo apresentam propriedades retardantes de chama na indústria têxtil e de papéis, também atuam como absorventes de radiação UV e materiais poliméricos (BARUEL et al., 2017).

O processo de organofilização pela metodologia da troca de íons consiste em produzir uma suspensão de argila e água, e acrescentar nesta o sal quaternário sob agitação constante por um determinado tempo. Em seguida a argila deve ser lavada até que todo o sal que não reagiu seja retirado, então, secar e desagregar a argila. A Figura 5 traz de forma esquemática as alterações na estrutura da argila durante o processo de troca de cátions (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

**Figura 5 – Esquema representativo do processo de troca de íons.**



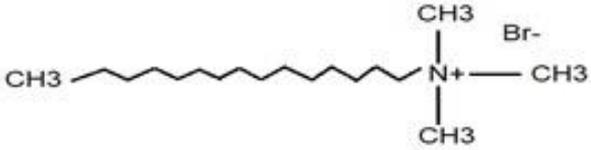
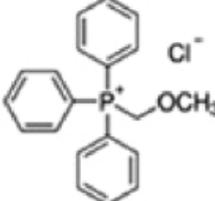
**Fonte: Adaptado de PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008.**

Outra técnica utilizada para produção de argilas organofílicas é a intercalação íon-dipolo. Esta técnica faz com que moléculas orgânicas que apresentem grupos

polares sejam fixadas aos cátions localizados entre as camadas, de modo que ocorra interação das cargas negativas com os cátions. Ao final do processo é formada uma estrutura rígida em torno de cada cátion. Este processo não necessita do uso de água ou qualquer outro tipo de solvente e por não utilizar solvente a lavagem da argila organofilizada se torna mais simples, de modo que, esse processo seja mais adequado para processos em escala industrial (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

A Tabela 4 traz alguns exemplos de compostos que podem ser utilizados para o processo de organofilização, bem como a metodologia de organofilização utilizada.

**Tabela 4 – Compostos utilizados e suas metodologias de organofilização.**

Nome	Estrutura	Metodologia de organofilização
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)		Troca de íons utilizando sal quaternário de amônio
Cloreto de (metoximetil) trifetil fosfônio (CTFF)		Troca de íons utilizando sal de fósforo
Octadecilamina		Intercalação íon-dipolo

Fonte: Adaptado de: BARUEL et al.,2018; PERES, 2010; SOARES, 2012.

#### 4.4.3 Aplicações das argilas organofílicas

A troca de cátions inorgânicos para cátions orgânicos, garantem superfícies hidrofóbicas nas argilas, de modo que possam ser utilizados na produção de compósitos orgânicos. O processo de organofilização também pode ser utilizado para que a argila se torne um dos adsorventes mais econômicos e de maior eficiência na remoção e limpeza de derramamentos de hidrocarbonetos no solo (ACIKYILDIZ; GURSES; YOLCU, 2014).

Devido a sua afinidade por compostos orgânicos as argilas organofílicas podem atuar como revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos e tratamentos de efluentes, bem como no revestimento de aterros. Podem ser utilizadas em conjunto com carvões ativados para remediações contaminadas por petróleo e seus derivados. Outras aplicações das argilas organofílicas que podem ser citadas são: controlador reológico em lubrificantes, produtos farmacêuticos e por fim na produção de cosméticos (SILVA; FERREIRA, 2008).

Uma das aplicações mais estudadas atualmente das argilas organofílicas é na produção de nanocompósitos poliméricos-nanoargilas. A organofilização permite a redução da energia superficial, torna a argila mais compatível com polímeros orgânicos e, por fim, aumenta o espaçamento basal. Essas alterações na argila permitem com que ocorra com maior facilidade a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila (SILVA; FERREIRA, 2008).

Dentre algumas das aplicações dos nanocompósitos poliméricos (*nanoclays*) pode-se destacar: construções civis (painéis estruturais); setor automotivo (tanque de combustível e para-choques); catalisadores químicos; transportadores de medicamentos no setor farmacêutico; retardantes de chama no setor aeroespacial, entre outras aplicações (Guo et al., 2018).

## 4.5 Análise de infravermelho

### 4.5.1 Espectroscopia de absorção na região de infravermelho por transmissão/absorção

A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos da molécula quando a mesma recebe a radiação na região espectral do infravermelho, a energia envolvida em cada banda num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra; sendo que para uma substância absorver em uma determinada região do infravermelho deve ocorrer uma variação no momento dipolo (MEDEIROS, 2009).

A espectroscopia de transmissão/absorção é o método mais utilizado de análise, consiste do feixe atravessar a amostra, de modo que a mesma irá absorver

parte dos feixes, sendo assim, uma técnica utilizada em sólidos, líquidos e gases. Para sólidos são normalmente utilizadas três vias: pastilhas de halogeneto, maceração (*mulls*) e películas (LEITE, 2008).

O método de pastilhas de halogeneto consiste em misturar a amostra sólida com um pó seco, geralmente o brometo de potássio (KBr), em uma proporção de 1% de amostra para a massa total da pastilha. A mistura é posteriormente moída em um almofariz de ágata e sujeita a uma pressão aproximadamente de  $1,6 \times 10^5 \text{ Kg m}^{-2}$ , a pastilha resultante é translúcida e limpa, utiliza-se o brometo de potássio pois ele é completamente transparente na região do infravermelho-médio. Já no método de maceração o sólido é moído numa pasta com um tipo de óleo, usualmente a parafina ou óleo mineral, colocando a pasta entre dois discos de cloreto de sódio (LEITE, 2008).

#### 4.5.2 Reflectância total atenuada (ATR)

Esta análise consiste em colocar a amostra em contato com um elemento de reflexão interna (ERI) que apresente índice de refração superior ao da amostra. Uma radiação eletromagnética é então incidida no ERI, de modo que a onda evanescente penetre na amostra e devido a vibrações moleculares essas ondas são atenuadas resultando nos sinais detectados (LIMA, 2015).

Essa metodologia é geralmente relacionada com a obtenção de espectros de amostras de difícil manuseio, no entanto essa técnica vem sendo cada vez mais explorada e disseminada, pois os espectros gerados pela mesma são rapidamente obtidos, além de não precisarem de nenhum tipo de preparo para as amostras (MEDEIROS, 2009).

Os elementos de reflexão internas são cristais utilizados em módulos de análise ATR, tais materiais apresentam baixa solubilidade em água e elevados índices de refração, alguns exemplos são: diamante, seleneto de zinco (ZnSe), seleneto germânico (GeSe) e iodeto de tálio (KRS-5) (MEDEIROS, 2009).

Os espectros obtidos pela metodologia ATR estão em função da reflectância, e embora possam se assemelhar aos espectros obtidos pela análise de transmissão/absorção, os mesmos apresentam bandas com intensidades diferentes, pois os feixes incidentes utilizados nesta metodologia não atravessam completamente

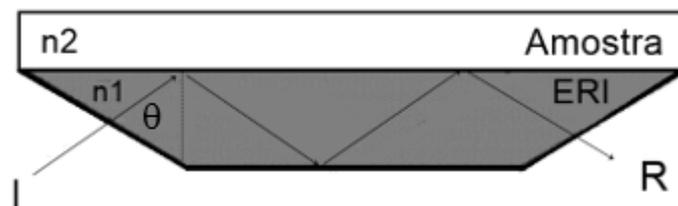
a amostra, somente uma pequena parte da mesma, que se encontra em contato com o ERI (MEDEIROS, 2009).

A distância de penetração da onda evanescente depende do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da luz incidente, além disso, a penetração da radiação ( $d_p$ ) na amostra é única para cada comprimento de onda e depende de certos parâmetros, tais como: ângulo de incidência ( $\theta$ ), índice de refração do material utilizado no módulo de reflexão interna ( $n_1$ ) e por fim, da amostra que está sendo analisada ( $n_2$ ), como pode ser observado na Equação 1 (LIMA, 2015; MEDEIROS, 2009).

$$d_p = (\lambda/n_1)/2\pi\sqrt{[\text{sen}\theta - (n_1/n_2)^2]} \quad \text{Equação 1}$$

Na Figura 6 é possível observar de forma esquemática, como o feixe de infravermelho se comporta em análise via ATR, onde I é o feixe incidente e R o feixe refletido (MEDEIROS, 2009).

**Figura 6 – Esquema representativo da análise via ATR.**

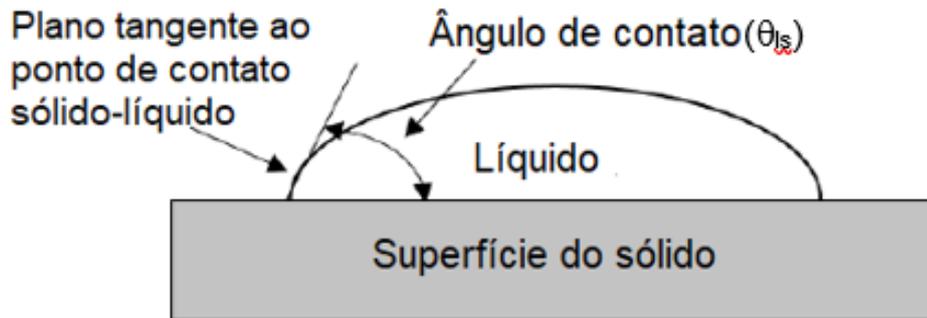


**Fonte: Adaptado de MEDEIROS, 2009.**

#### 4.6 Molhabilidade

O fenômeno de molhabilidade tem como parâmetro de referência o ângulo formado entre a gota de um líquido e a superfície de um sólido na qual esse líquido repousa, parâmetro este chamado ângulo de contato. Para análise deste ângulo, é traçado um plano tangente a gota do líquido e a superfície na qual o mesmo se encontra, a Figura 7 apresenta de forma esquemática o ângulo de contato ( $\theta_{ls}$ ) bem como a tangente ao ponto de contato do líquido com o sólido (RATKIEVICIUS, 2015).

Figura 7 – Esquema representativo do ângulo de contato.



Fonte: Adaptado de RATKIEVICIUS, 2015.

Valores pequenos de ângulos de contato indicam um alto grau de molhabilidade, ou seja, indicam grande afinidade da superfície do sólido pelo líquido, enquanto que altos valores de ângulo de contato indicam baixa molhabilidade, de modo que, há baixa interação entre a superfície do sólido e o líquido (RATKIEVICIUS, 2015).

Para o cálculo do ângulo de contato pode-se utilizar a equação de Young-Dupré descrita pela Equação 2, sendo a  $W_a$  o trabalho de adesão e  $\gamma_{LV}$  a tensão superficial do líquido (BURKARTER, 2010).

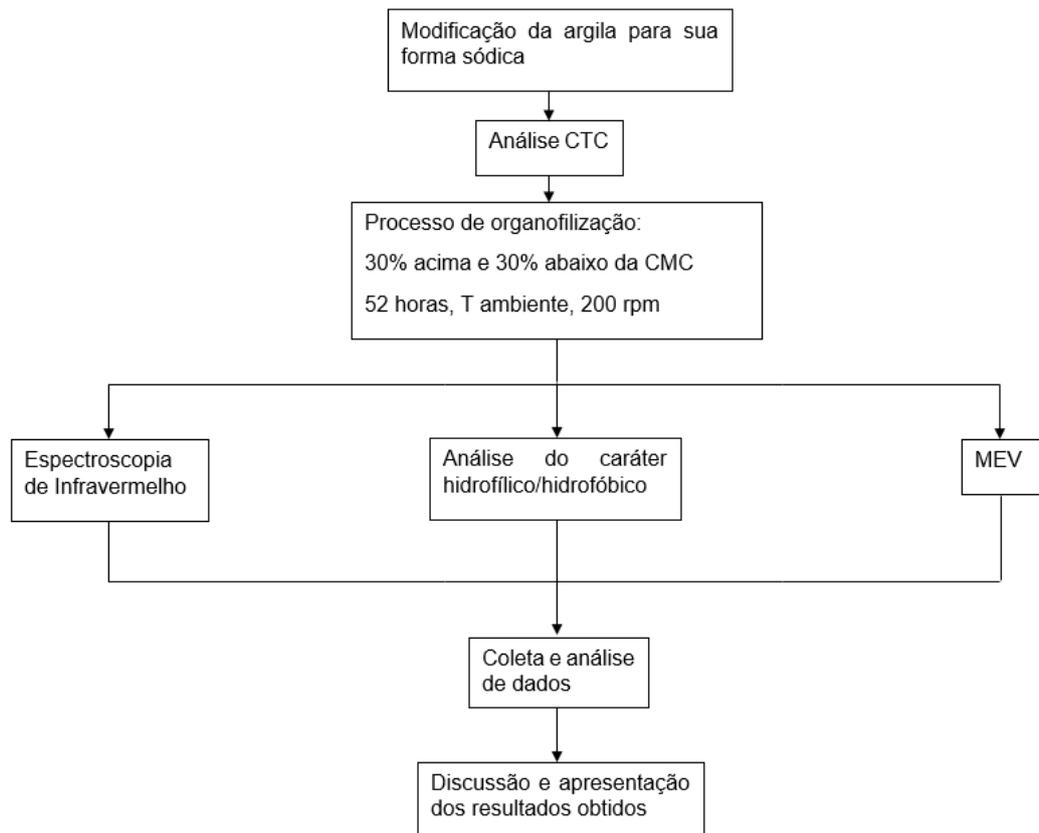
$$W_a = \gamma_{LV} (\cos\theta_{ls} + 1)$$

Equação 2

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma dos procedimentos experimentais realizados pode ser observado na Figura 8.

**Figura 8 – Fluxograma do procedimento experimental realizado.**



**Fonte: Autoria própria.**

### 5.1 Obtenção da argila

A obtenção da argila utilizada para os processos de modificação foi obtida através de um processo de classificação inicialmente realizado com peneiramento a úmido. Inicialmente preparou-se uma suspensão com uma proporção de 1 Kg de material argiloso para 2 litros de água deionizada. Montou-se então uma coluna de peneiras de mesh 80,150, 200 e 270, após isso a suspensão passou pela coluna de

peneiras. Após alguns minutos a primeira fração do material decantou (particulado mais denso) e foi separado do sobrenadante (ABREU, 2018).

A argila utilizada faz parte de um projeto de pesquisa coordenado pela profa. orientadora Dra. Delia do Carmo Vieira, o argilomineral é proveniente da região Sudoeste do estado de São Paulo. Foi utilizada uma fração purificada cujos principais constituintes identificados por difração de raios X foram: Esmeclita, Illita e um certo tipo de Clorita (ABREU, 2018).

## 5.2 Processos de modificação da argila

### 5.2.1 Processos de modificação para a forma sódica

Para o processo de organofilização, segundo Messabeb-Ouabi et al (2009), a argila inicialmente deve ser modificada para sua forma sódica para posteriormente ser modificada para a forma organofílica. Isso se deve a facilidade de troca dos cátions  $\text{Na}^+$ , que proporcionam maior espaçamento entre as camadas, facilitando assim a inserção de cátions orgânicos do sal quaternário.

Então para a modificação para a forma sódica, utilizou-se uma proporção de 4 g de argila para 120 mL de solução de NaCl 1M, de modo que, foi preparada uma suspensão contendo 16 g de massa do argilomineral em uma solução de 480 mL de NaCl 1M, a 200 rpm durante 24 horas utilizando-se um agitador magnético MS7-H550-PRO da DRAGONLAB, este processo foi repetido duas vezes.

A primeira suspensão após o processo de mistura foi filtrada e lavada três vezes com o objetivo de retirar cloretos que pudessem estar presentes na mesma. Para a lavagem foi utilizada água ultrapura e para a verificação da presença de cloretos na mesma, utilizou-se testes qualitativos com  $\text{AgNO}_3$ .

O teste de  $\text{AgNO}_3$  consiste em adicionar algumas gotas de  $\text{AgNO}_3$  no sobrenadante após a separação do mesmo da argila, caso ocorra a precipitação ou turbidez, indica ainda a presença de íons cloretos, de modo que, deve ser realizada uma nova lavagem. Esse processo deve ser repetido quantas vezes forem necessárias, até que não ocorra precipitação ou turbidez após a adição de gotas da solução de  $\text{AgNO}_3$ .

No entanto, na terceira filtração observou-se que a argila estava passando pelos poros do filtro, de modo que, foi necessário utilizar outra metodologia, para lavagem e separação da argila do sobrenadante.

Utilizou-se então o processo de centrifugação. Neste processo, a amostra foi separada em 12 tubos de ensaios cada um contendo 8 mL da suspensão, as centrifugações foram realizadas a 3000 rpm durante 20 minutos. Foram realizadas um total de 4 lavagens de toda a suspensão até que o teste com  $\text{AgNO}_3$  fosse negativo.

O segundo lote da preparação de argila sódica foi lavado 4 vezes utilizando somente o processo de centrifugação utilizando-se os tempos e velocidades anteriormente citados e manteve-se o uso dos testes de  $\text{AgNO}_3$  para verificação dos cloretos.

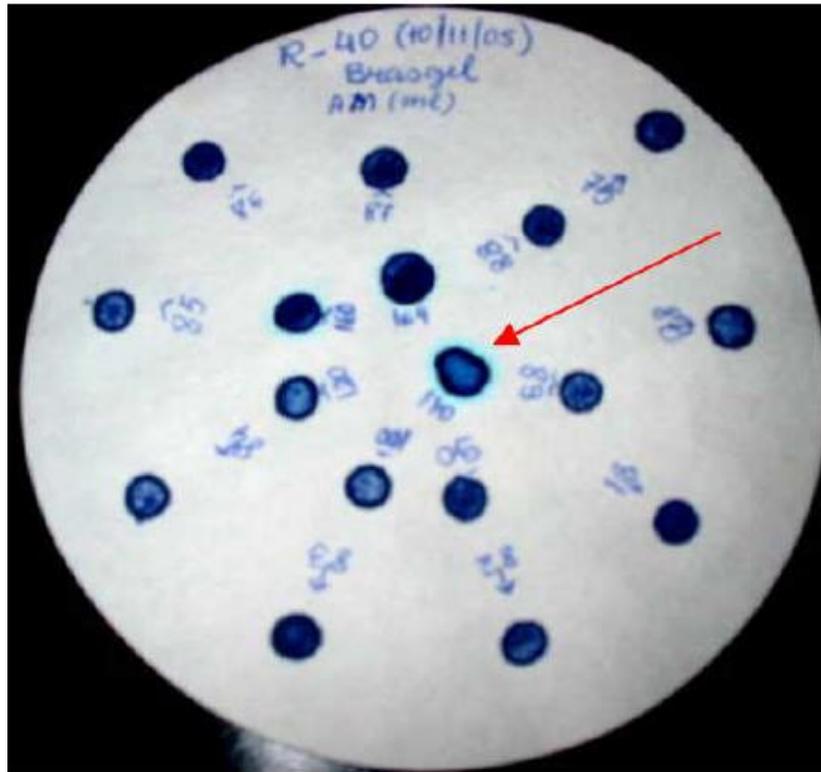
Após o processo de lavagem, ambos os lotes foram colocados para secagem em uma estufa em uma temperatura de 60 °C durante 48 horas.

Para todos os processos e análises posteriores utilizou-se somente a argila sódica do lote 2, pois, seu processo de obtenção pareceu adequado e foi realizado um melhor controle de produção do mesmo, visto que os pós obtidos no lote 2 apresentaram uma coloração mais clara e mais homogênea.

### 5.2.2 Análise da capacidade de troca catiônica (CTC)

Inicialmente tinha-se como objetivo encontrar o valor da capacidade de troca catiônica tanto da argila da argila sódica quanto da argila in natura visando a utilização desse valor para realizar o processo de organofilização. No entanto, utilizando-se a metodologia de azul de metileno não foi possível obter a CTC do material. Teve-se como base nessa análise a norma ASTM C837-09, na qual descreve-se o uso do azul de metileno para encontrar capacidade de troca catiônica de uma argila ou solo em estudo ao atingir o ponto de saturação de azul de metileno e neste ponto de saturação pode-se observar um halo azul esverdeado que caracteriza a CTC da argila, como pode ser observado na Figura 9.

Figura 9– Análise CTC, em destaque o halo indicando o ponto de saturação.



Fonte: CALÁBRIA, et al., 2013.

A Equação 3 é a forma utilizada pela norma ASTM C837-09 para calcular o CTC ao encontrar o ponto de saturação de azul de metileno, no qual MBI é o índice de azul de metileno em meq/100g de argila, E representa o miliequivalente de azul de metileno por mililitro, V é os mililitros de azul de metileno que foram necessários na titulação para se alcançar o ponto de CTC e por fim, W a massa da argila seca.

$$\text{MBI} = (E \cdot V/W) \cdot 100$$

Equação 3

Foram realizadas três tentativas desta análise no presente trabalho. Na primeira tentativa preparou-se uma suspensão de 2g de argila sódica e adicionou-se 300mL de água ultrapura, a suspensão foi então submetida a uma alteração para um pH ácido (3,01) utilizando-se ácido sulfúrico. Segundo a norma o pH deve estar em uma faixa de 2,5 até 3,8. Após ajustar o pH nesta faixa misturou-se por agitação magnética a suspensão por dois minutos e novamente mediu-se o pH para verificar se o mesmo se mantinha ácido.

Após a preparação da suspensão iniciou-se a titulação. Inicialmente acrescentou-se 5 mL de azul de metileno a uma concentração de 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, após

2 minutos sob agitação de 300 rpm acrescentou-se 1 mL de azul de metileno e novamente misturou-se a 300 rpm por mais 2 minutos. Passado o tempo de mistura pingou-se uma gota da suspensão em um filtro de papel e observou-se se era formado o halo característico do ponto de CTC, e repetiu-se esse processo até que fossem acrescentados 100 mL de solução, e ainda assim o ponto de CTC não foi atingido.

Então uma segunda tentativa foi realizada, nesta tentativa aumentou-se a concentração do azul de metileno para  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ . Então novamente preparou-se uma suspensão de 2 g de argila seca em 300 mL de água ultrapura, modificou-se o pH da mesma para um pH ácido (3,03) utilizando-se ácido sulfúrico, e então iniciou-se a titulação. No entanto após 75 mL de titulação não foi possível verificar a formação do halo.

Por fim, utilizou-se novamente a concentração de  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ , porém nesta tentativa preparou-se uma suspensão de 2 g de argila e adicionou-se 150 mL de água ultrapura, novamente a suspensão teve seu pH alterado para um pH ácido (2,74) e novamente iniciou-se a titulação com azul de metileno. Após 50 mL novamente não foi possível verificar o halo característico do ponto de CTC, de modo que não foi utilizado o valor de CTC para calcular a quantidade necessária de sal quaternário para o processo de organofilização.

### 5.2.3 Processo de organofilização

Para determinar a concentração de sal quaternário que deveria ser utilizado foi então considerado a concentração micelar crítica do mesmo. No presente estudo utilizou-se o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), cuja concentração micelar crítica (CMC) é de  $0,3353 \text{ g.L}^{-1}$  (OLIVEIRA, 2013).

Para a modificação da argila para sua forma organofílica foram preparadas duas suspensões utilizando 2 g da argila sódica e 100 mL de água ultrapura. Na primeira suspensão acrescentou-se 0,044 g do tensoativo que é o valor correspondente a 30% do valor acima de sua CMC para a concentração de água utilizada na suspensão. Já na segunda suspensão acrescentou-se 0,0244 g, cujo valor corresponde a 30% abaixo do valor de sua CMC para a concentração de água utilizada na suspensão. As suspensões foram então submetidas a uma mistura de 200 rpm em temperatura ambiente por um período de 52 horas.

Após o processo de mistura, o resíduo sólido (argila) foi submetido a um processo de lavagem. Para a realização de lavagem dos resíduos foi utilizado o processo de centrifugação, desta forma, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm durante 20 minutos. Para verificar a presença de íons brometos foi novamente utilizada a metodologia de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ). Foram necessárias 3 lavagens utilizando água ultrapura até que não fossem apresentados vestígios de íons brometos, por fim as argilas foram secadas em estufa a 60 °C.

#### 5.4 Análise do comportamento hidrofílico/hidrofóbico

Para avaliar o comportamento das argilas em relação à água, utilizou-se uma metodologia adaptada de ACIKYILDIZ; GURSES; YOLCU (2014), de modo que, produziu-se filmes das argilas organofílicas, da argila na forma sódica proveniente do lote 2 e da argila *in natura*. Para a obtenção destes filmes, foram produzidas suspensões utilizando-se 2mg de argila em 1mL de água destilada. Essas suspensões foram então depositadas em lâminas de vidro. Por fim, as suspensões foram secas em estufa a 60 °C até que fossem formados os filmes.

Para avaliar o comportamento hidrofílico/hidrofóbico, em cada filme foi adicionada uma gota de água de aproximadamente 40  $\mu\text{L}$ . Para o registro das imagens utilizou-se uma câmera fotográfica para gravar cada análise, e assim obter as imagens imediatamente após o contato da água com a superfície dos diferentes materiais, de modo que fosse possível observar as interações que cada filme apresentou ao entrar em contato com a água.

Para estimar o valor aproximado do ângulo de contato gerado em cada amostra, foi utilizado o software *Imagej*.

#### 5.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Para realizar a análise de espectroscopia de infravermelho secou-se as amostras durante 24 horas em uma estufa a 100 °C, visando a retirada de qualquer umidade nas amostras. As amostras analisadas foram do material *in natura*, da argila na forma sódica proveniente do lote 2, e das argilas organofílicas 30% abaixo e 30%

acima. As análises de infravermelho foram realizadas no departamento de química da Universidade Federal Tecnológica do Paraná, campus Londrina.

Para se obter o background da análise foi utilizado uma pastilha de KBr prensado visando a calibração do espectrofotômetro, posteriormente as amostras das argilas *in natura*, sódica, organofílica 30% acima da CMC e organofílica 30% acima da CMC foram misturados com KBr em uma proporção de massa de argila igual a 0,1% da massa total de KBr por pastilha, os espectros foram então obtidos em função da transmitância.

Além da análise via KBr foi utilizada a análise via ATR, no qual o material em forma de pó foi depositado na superfície da base do modo ATR, posteriormente uma leve pressão foi aplicada e então os espectros foram adquiridos. Esta análise foi realizada no departamento de engenharia de materiais (DAEMA), campus Londrina

#### 5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura e os gráficos de espectroscopia de energia dispersiva foram obtidas no Laboratório de microscopia eletrônica e microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina, pelo microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200. As aquisições das medidas foram realizadas por elétrons secundários, as amostras foram recobertas com ouro e os aumentos registrados foram de 1600, 6000 e 120000 vezes.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

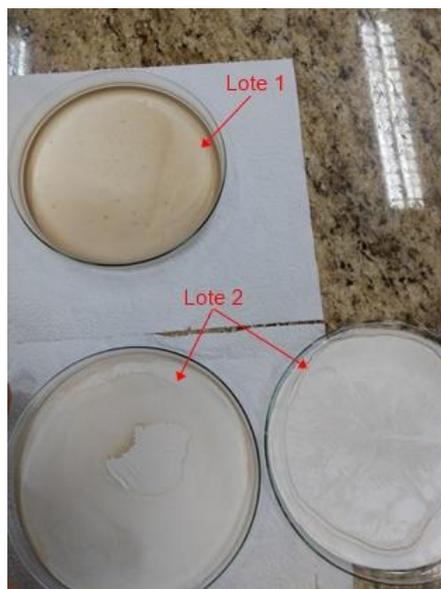
### 6.6 Análise do comportamento hidrofílico/hidrofóbico

#### 6.1.1 Argilas em contato com água

Segundo ABREU (2018), os principais argilominerais constituintes da argila utilizada nesse trabalho de conclusão de curso são argilominerais do grupo 2:1: Esmectita, Ilita e um certo tipo de Clorita, os quais foram identificados por difração de raios X. Ainda de acordo com a mesma referência, a análise química indicou que os maiores constituintes são  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que indicam o predomínio de argilominerais 2:1, principalmente a Esmectita.

Após o processo de modificação da argila para sua forma sódica observou-se que o lote 1, que passou pelos processos de filtragem e posteriormente de centrifugação, desenvolveu uma cor mais escura em sua superfície, como pode ser observado na Figura 10. Enquanto que o lote 2, que passou somente pelo processo de centrifugação, apresentou uma coloração mais clara e uniforme. Podendo-se inferir que a centrifugação foi um processo de purificação que apresentou maior eficiência e um controle melhor na produção dos pós.

**Figura 10 – Argila sódicas após a secagem.**



**Fonte: Autoria própria.**

Após o processo de mistura da argila com o CTAB, foi possível verificar que a argila com pouco tempo de repouso se depositava no fundo do béquer, este comportamento pode ser associado ao aumento da massa das partículas da argila organofílica, devido a inserção dos cátions orgânicos, que apresentam uma massa molecular superior ao dos cátions sódio. Além disso, a argila organofílica com concentração inferior ao CMC apresentou este comportamento de forma ainda mais acentuado, indicando que o processo de organofilização com uma concentração inferior ao CMC, na temperatura e tempo de contato com o surfactante utilizados, foi mais eficiente.

Na Figura 11 foi possível observar ambas as suspensões logo após o fim do processo de mistura, na qual estão destacadas as argilas depositadas no fundo do recipiente.

**Figura 11 – Suspensão de argilas organofílicas 30% abaixo e 30% acima da CMC.**



**Fonte: Autoria própria.**

Após a secagem e armazenamento das argilas organofílicas observou-se que as argilas organofílicas resultantes apresentaram uma significativa aderência a superfície de vidro dos frascos em que foram armazenados quando comparadas com a sua forma sódica como é possível observar na Figura 12.

**Figura 12 – Argilas nos frascos de armazenamento.**



**Fonte: Autoria própria.**

Quando as argilas organofílicas foram colocadas em contato com a água observou-se uma certa repulsão das argilas pela água, de modo que, ocorreu a formação de aglomerados, apresentando assim, difícil dispersão. O mesmo não ocorre com as argilas *in natura* e argila na forma sódica, que apresentam fácil dispersão na água e não apresentam formação de aglomerados. Observando-se a alteração do caráter hidrofílico para caráter hidrofóbico, pode-se inferir que houve a troca dos cátions de sódio pelos cátions orgânicos do tensoativo em ambas as concentrações utilizadas, os diferentes comportamentos podem ser observados na Figura 13.

**Figura 13 – Argilas dispersas em meio aquoso, vista superior.**

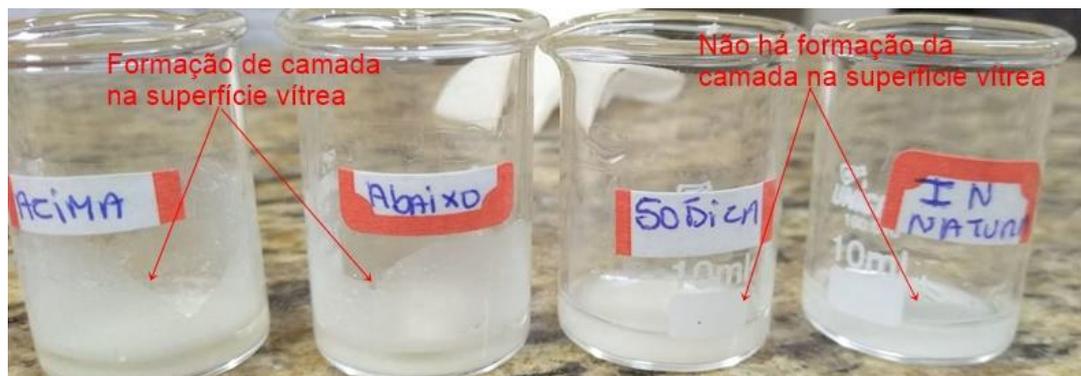


**Fonte: Autoria própria.**

Na Figura 14 observou-se que na lateral dos frascos em que as argilas organofílicas foram colocadas em contato com a água formou-se uma fina camada homogênea na superfície dos recipientes. Enquanto que as argilas *in natura* e argila

na forma sódica não apresentaram este comportamento, sendo esta alteração de comportamento, outra evidência que o tratamento de organofilização foi eficiente em ambas as concentrações de tensoativos utilizados. A camada formada é resultante tanto pelo caráter hidrofóbico, que era esperado após o processo de organofilização segundo Paiva, Morales e Diaz (2008), quanto pela afinidade com superfícies vítreas anteriormente observadas na Figura 12.

**Figura 14 – Argilas dispersas em meio aquoso, vista lateral.**

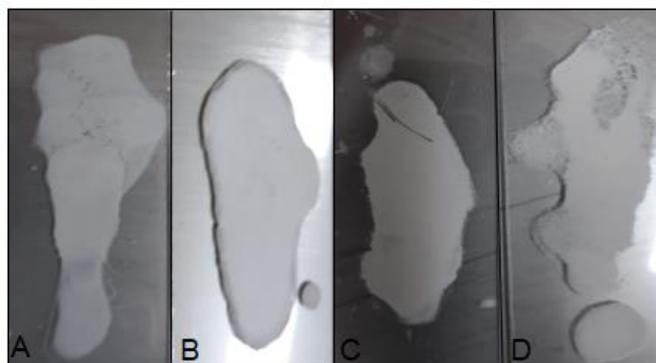


Fonte: Autoria própria.

### 6.1.2 Água em contato com os materiais depositados nas lâminas de vidro

Os filmes produzidos nas lâminas de vidro para realizar a análise da água em contato com o material, seguindo uma metodologia adaptada de Acikyildiz, Gurses e Yolcu (2014) podem ser observados na Figura 15.

**Figura 15 – Filmes secos de argila: A – *in natura*; B – sódica; C – organofílica 30% abaixo da CMC; D – organofílica 30% acima da CMC.**

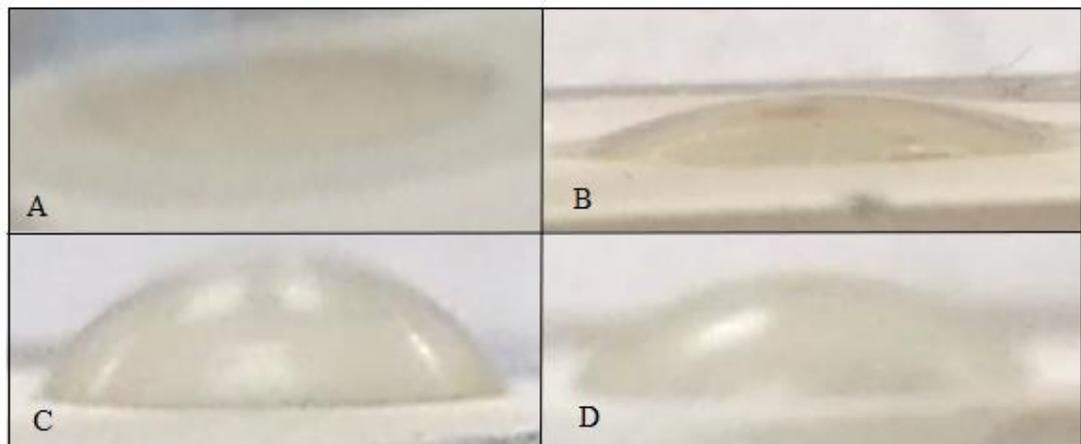


Fonte: Autoria própria.

A interação das gotas de água com a superfície dos filmes de argilas depositados nas lâminas de vidro pode ser observada na Figura 16. Pode-se observar que argila *in natura* apresentou elevado caráter hidrofílico, uma vez que não é possível observar a formação de nenhum ângulo de contato, tal comportamento era esperado, pois trata-se de uma propriedade bem característica deste material, ou seja, argilas na sua forma natural apresentam características de materiais hidrofílicos.

Ainda sobre este forte comportamento hidrofílico apresentado pela argila *in natura*, uma hipótese que pode ser levantada é a de que o argilomineral presente na mesma seja a Vermiculita, pois, segundo Carvalho (2010) a Vermiculita apresenta caráter hidrofílico, alta CTC, alta capacidade de expansão e alta área superficial específica. Ainda, segundo Amaral e Tello (2011), o CTC das Vermiculitas não pode ser encontrado pela metodologia de azul de metileno. Como não foi possível determinar a capacidade de troca catiônica (CTC) do argilomineral por essa metodologia, pode ser então que o argilomineral em questão seja a Vermiculita.

**Figura 16 – Ângulo de contato formado com os filmes das amostras: A – *in natura*; B – sódica; C – organofílica 30% abaixo da CMC; D – organofílica 30% acima da CMC.**



**Fonte: Autoria própria.**

Com a troca dos cátions que apresentam capacidade de troca catiônica pelos cátions  $\text{Na}^+$ , é possível observar na Figura 16 B, uma alteração em seu caráter hidrofílico, uma vez que é possível observar a formação de um ângulo de contato de aproximadamente  $23^\circ$  entre a água e a superfície do filme.

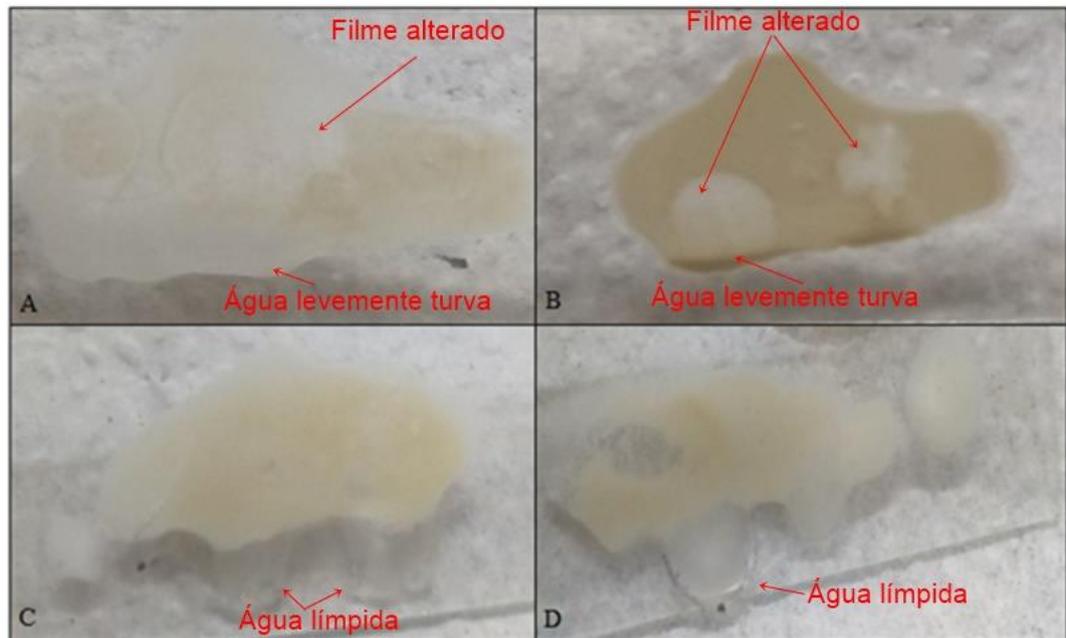
Nas Figuras 16C e 16D é possível observar como o processo de organofilização alterou o caráter hidrofílico da argila sódica para um caráter

hidrofóbico. Pode-se concluir que os materiais organofílicos formam um ângulo de contato mais alto do que a amostra na forma sódica, e a amostra 30% abaixo da concentração micelar crítica (CMC) apresenta um caráter hidrofóbico mais acentuado quando comparado com a amostra 30% acima da CMC, pois a argila organofílica 30% abaixo da CMC apresenta um ângulo de aproximadamente  $57^\circ$ , enquanto que a organofílica 30% acima apresenta uma angulação de aproximadamente  $46^\circ$ . Segundo Acikyildiz, Gurses e Yolcu (2014) os ângulos formados por argilas organofílicas são inferiores a  $100^\circ$ , enquanto que, materiais que apresentam superhidrofobicidade apresentam ângulos superiores a  $100^\circ$ .

Ao final dessa análise notou-se que o filme da amostra *in natura* interagiu completamente com a água, pois quando a lâmina de vidro contendo o filme desta amostra foi vertida, observou-se que a água adicionada se tornou levemente turva e também foi possível observar que praticamente todo o filme formou uma suspensão, comparando-se a Figura 17A com a Figura 15A.

De modo que, pode-se inferir que a amostra da argila *in natura* apresentou comportamento “como uma esponja – absorvendo toda água”, tal comportamento pode ser associado a alta capacidade hidrofílica segundo Carvalho (2010). Além disso, Oliveira (2017) destaca que a Vermiculita apresenta limitações na sua capacidade de entumescimento, no entanto, devido à sua alta carga superficial, camadas de água podem ser formadas no espaço entre as camadas da mesma, o que pode ser associado ao comportamento de alta absorção.

**Figura 17 – Comportamento dos filmes das amostras em contato com água: A – in natura; B – sódica; C – organofílica 30% abaixo; D – organofílica 30% acima.**



**Fonte: Autoria própria.**

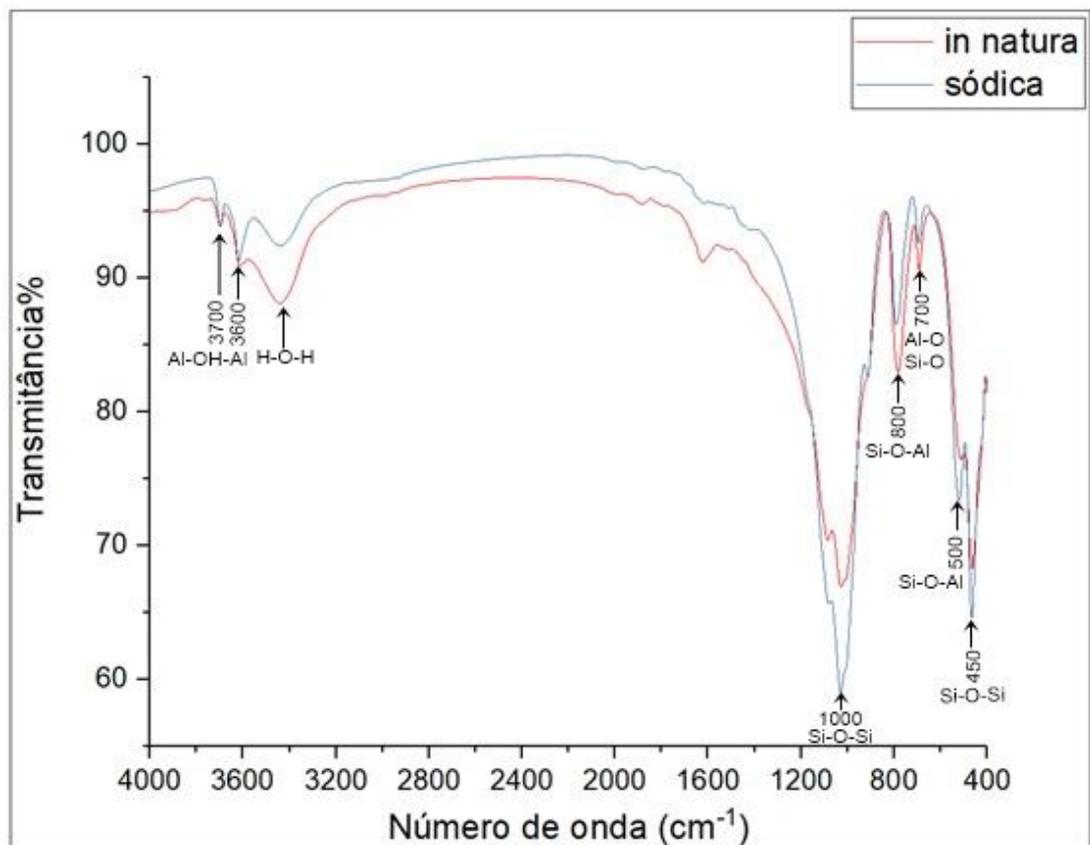
Enquanto que, as amostras organofílicas, as quais podem ser observadas nas Figuras 17C e 17D, apresentaram baixa interação com a água, pois ao verter-se as placas de vidro contendo os filmes, observou-se que a água manteve-se límpida e os filmes não tiveram nenhuma alteração, não havendo interação, evidenciando o caráter hidrofóbico adquirido pelas argilas após o processo de organofilização.

Por fim, comparando-se a Figura 17B, observa-se que o filme produzido pela argila sódica exibiu um comportamento intermediário entre as argilas organofílicas e a argila *in natura*, pois, esse material apresentou leve turvamento da água e parte do filme dessa amostra formou suspensão com a água adicionada. No entanto, grande parte do filme se manteve inalterado, semelhante ao que foi observado nas argilas organofílicas, evidenciando que a troca dos cátions da argila *in natura* por cátions  $\text{Na}^+$  já confere a este material um caráter hidrofóbico, ainda que baixo quando comparado com as argilas organofílicas.

## 6.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho adquiridos pelo modo transmissão das argilas *in natura* e sódica estão apresentados na Figura 18, os espectros das argilas sódica e organofílicas estão apresentados na Figura 20. Observa-se estiramentos em  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ , que segundo Monteiro (2017) são referentes as ligações Al-OH-Al. Enquanto que as bandas localizadas em  $1000\text{ cm}^{-1}$  são referentes a ligações dos grupos Si-O-Si, características de um aluminossilicato.

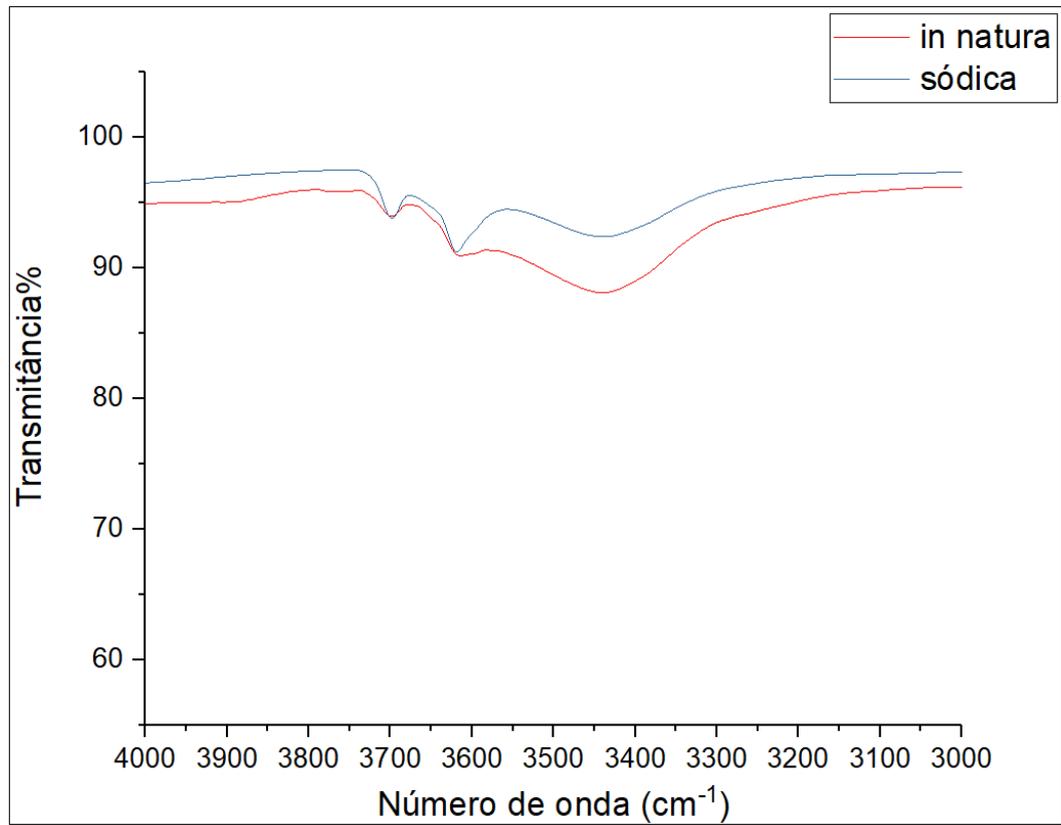
Figura 18 – Espectros no infravermelho por transmissão das argilas *in natura* e sódica.



Fonte: Autoria própria.

Em número de ondas  $3400\text{ cm}^{-1}$  há deformação axial da água (HOH), segundo Mariani, Villalba e Anaissi (2013), pode-se observar que a argila *in natura* apresenta esta banda mais acentuada se comparada com as outras amostras, como pode ser observado na Figura 19.

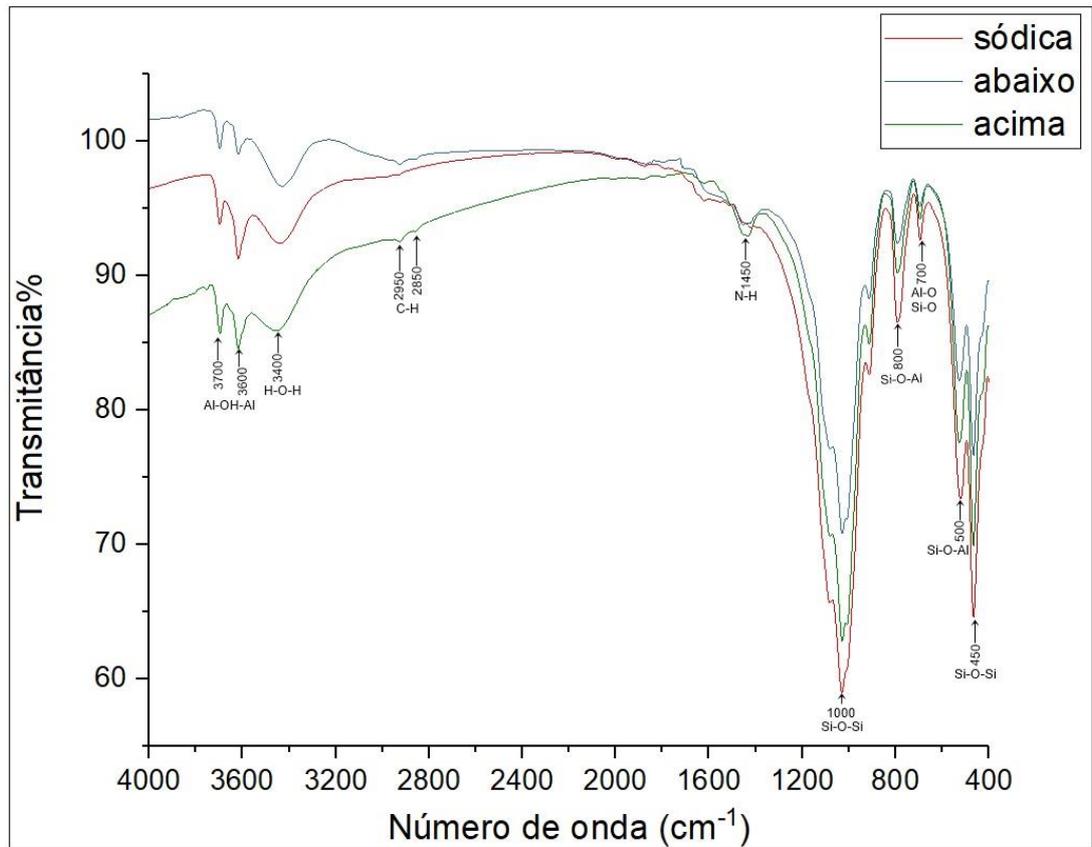
**Figura 19 – Ampliação dos espectros no infravermelho por transmissão das argilas *in natura* e sódica.**



**Fonte: Autoria própria.**

Observando a Figura 20 é possível também observar um deslocamento desta banda tanto na argila sódica quanto nas argilas organofílicas.

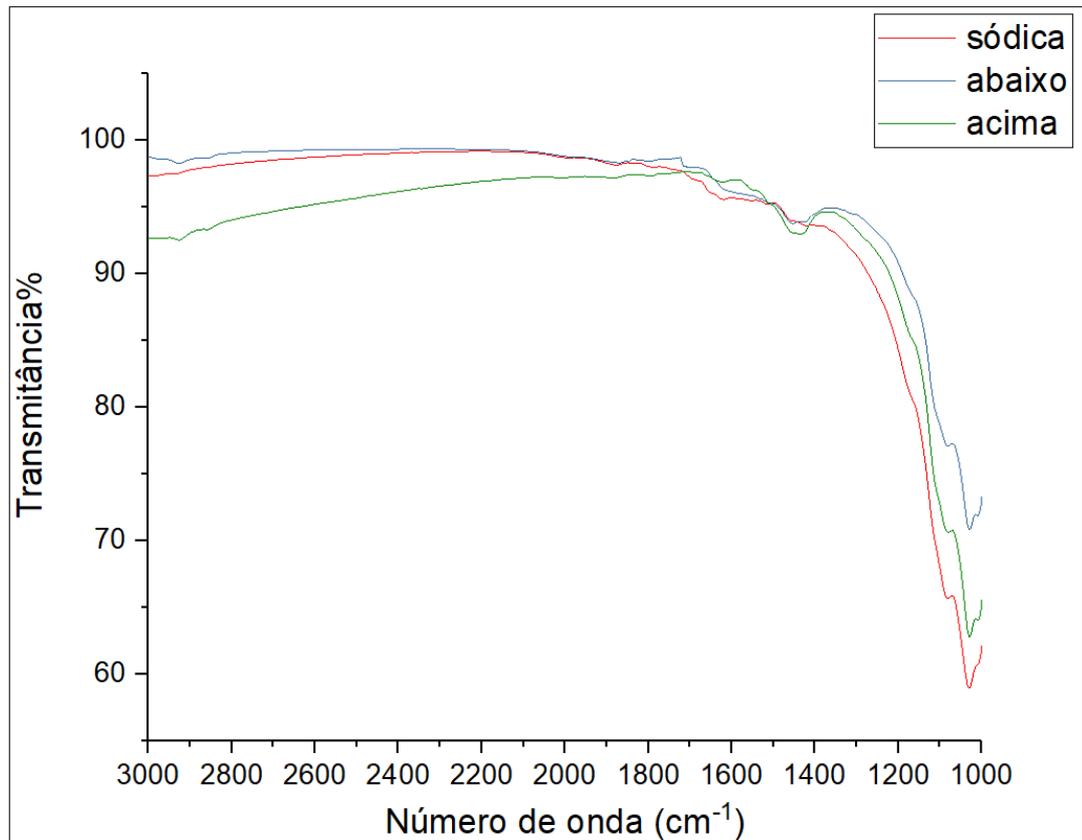
**Figura 20 – Espectros no infravermelho por transmissão das argilas sódica e organofílicas obtidas em KBr.**



**Fonte: Autoria própria.**

Pode-se observar na Figura 21 nas amostras de argilas organofílicas dois picos formados nos números de onda  $2950\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , que segundo Monteiro (2017) correspondem as longas cadeias de hidrocarbonetos provenientes do surfactante utilizado, de modo que, pode-se então inferir que houve a inserção dos cátions orgânicos pelo processo de organofilização.

Figura 21 – Ampliação dos espectros no infravermelho por transmissão das argilas sódica e organofílicas obtidas em KBr.



Fonte: Autoria própria.

Além disso, outra evidência da inserção de cátions orgânicos provenientes do sal quaternário é o pico apresentado por ambas as argilas organofílicas em  $1450\text{ cm}^{-1}$ , segundo MONTEIRO (2017), este número de onda é referente as ligações N-H que são encontradas nos sais quaternários de amônio.

As principais ligações que podem ser observadas nos espectros, o número de ondas em que podem ser observadas estão apresentadas na Tabela 5.

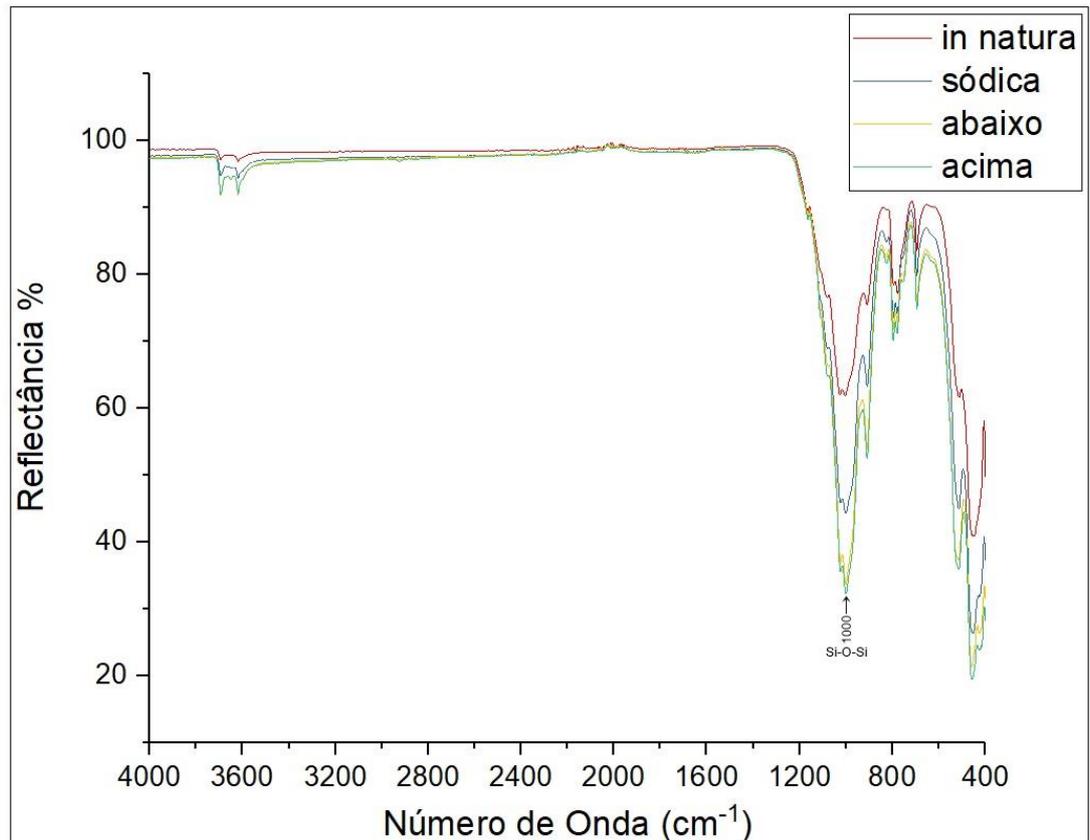
**Tabela 5 – Principais atribuições e os respectivos de ondas dos espectros obtidos para as argilas: *in natura*, sódica, organofílica 30% acima da CMC e organofílica 30% abaixo da CMC.**

Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Ligação	Tipo específico de ligação
450	Si-O-Si	Deformação angular
500	Si-O-Al	Si no sítio tetraédrico e Al no octaédrico
700	Al-O, Si-O	Fora do plano acopladas
800	Si-O-Al	Troca de Si por Al nos tetraedros e/ou Quartzo
1000	Si-O-Si	Fora do Plano
1450	N-H	Vibrações de alongamento
2850 e 2950	C-H	Ligações das cadeias de hidrocarbonetos
3400	H-O-H	Deformação axial da água de hidratação
3600 e 3700	Al-OH-Al	Deformação axial de hidroxila estrutural

**Fonte: Adaptado de MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013; MONTEIRO, 2017.**

Na Figura 22 estão apresentados os espectros obtidos na análise de infravermelho pelo modo ATR. Pode-se observar que em 1000 cm<sup>-1</sup>, as argilas organofílicas apresentaram as interações Si-O enfraquecidas quando comparados com a argila *in natura*.

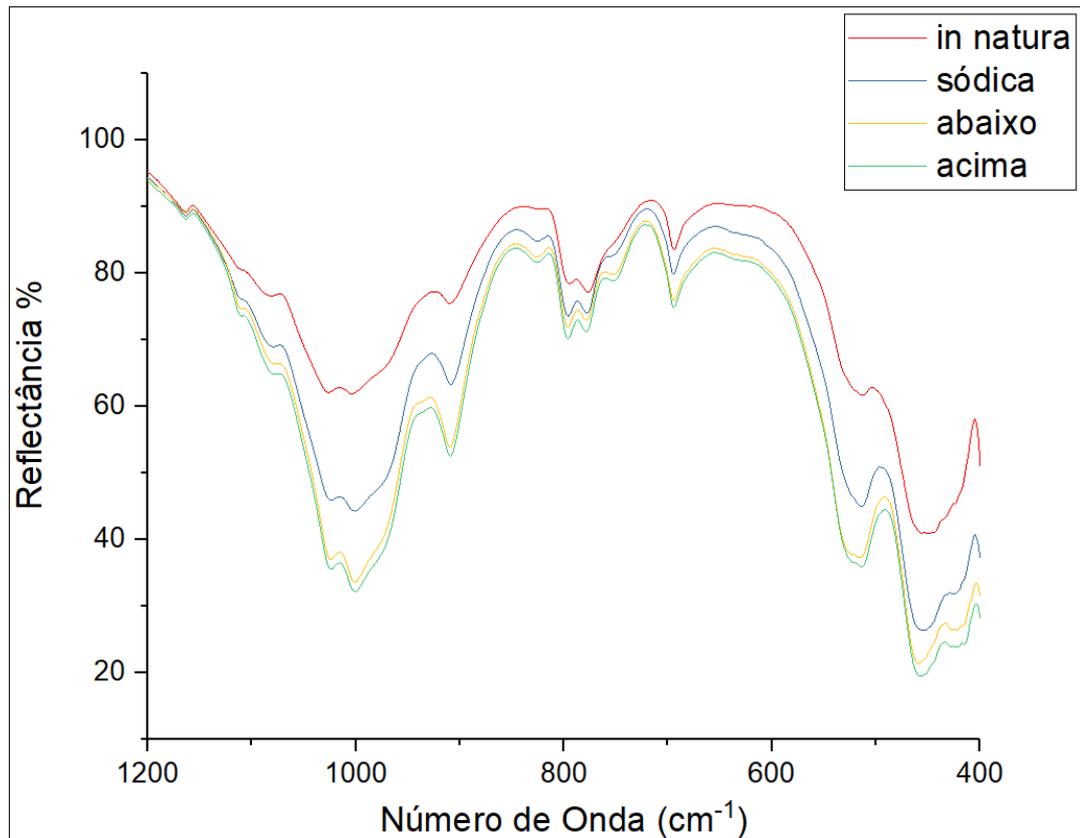
Figura 22 – Espectros no infravermelho por ATR.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 23 pode-se também observar que os picos em  $1000\text{ cm}^{-1}$  foram deslocados, o estiramento e deslocamento destes picos segundo BARUEL et al. (2018), indica o enfraquecimento entre as interações Si-O pela presença dos cátions orgânicos, pois o mesmo afasta as camadas da argila. Pode-se também observar esse estiramento e deslocamento na argila em sua forma sódica, confirmando que houve a inserção de cátions  $\text{Na}^+$ , pois estes cátions também afastam as camadas da argila.

Figura 23 – Ampliação dos espectros no infravermelho por ATR.

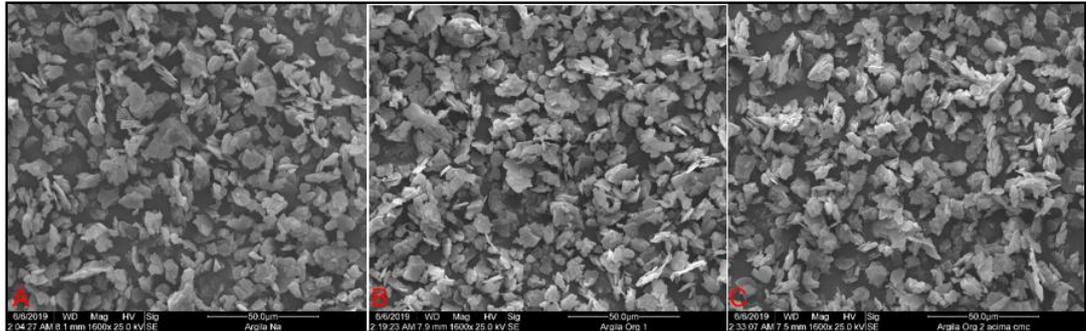


Fonte: Autoria própria.

### 6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV das argilas com ampliação de 1600x podem ser observadas na Figura 24. Observando essas imagens nota-se uma aglomeração das partículas das argilas organofílicas tanto 30% acima da CMC quanto 30% abaixo da CMC, se comparadas com a argila em sua forma sódica.

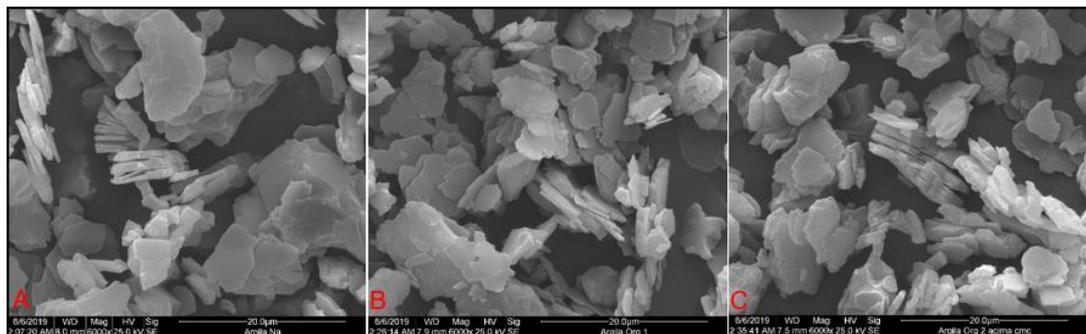
**Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura 1600 x: A – sódica, B – 30% abaixo da CMC, C – 30% acima da CMC.**



**Fonte: Autoria própria.**

Na Figura 25 podem ser observadas as imagens obtidas por MEV das argilas em uma ampliação de 6000 vezes. Ao comparar as imagens das argilas organofílicas com a argila sódica, é possível observar que a morfologia das partículas não sofreu alteração após o processo de organofilização, pode-se também observar que os aglomerados se apresentam na forma de placas e também em formas tubulares.

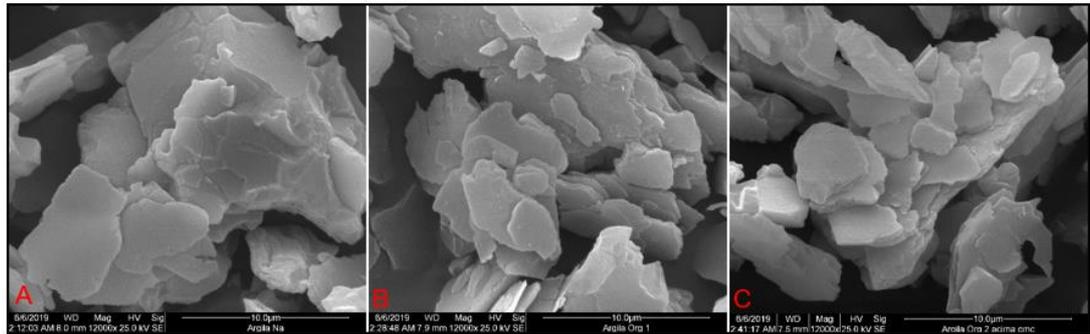
**Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura 6000x: A – sódica, B – 30% abaixo da CMC, C – 30% acima da CMC.**



**Fonte: Autoria própria.**

Na Figura 26 podem ser observadas as imagens obtidas por MEV das argilas com uma ampliação de 12000 vezes. Analisando as imagens foi possível verificar que as partículas das argilas organofílicas estão ligeiramente mais próximas quando comparadas com a argila em sua forma sódica e indicam que as morfologias em placas estão presentes nos materiais.

**Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura 12000x: A – sódica, B – 30% abaixo da CMC, C – 30% acima da CMC.**

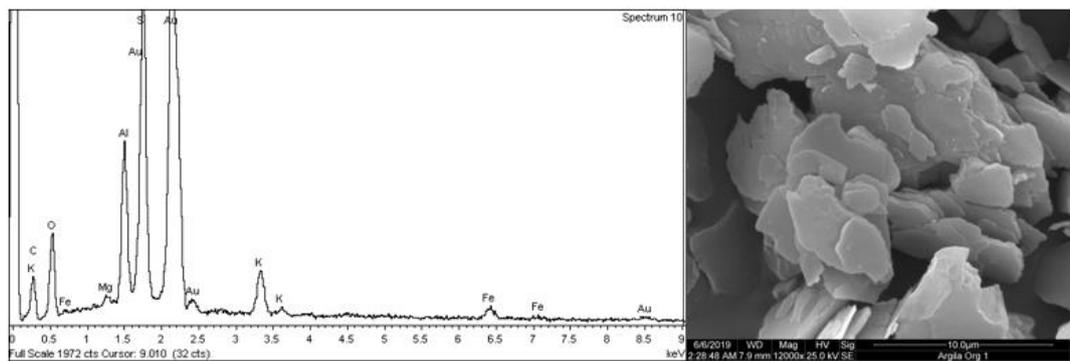


**Fonte: Autoria própria.**

#### 6.4 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

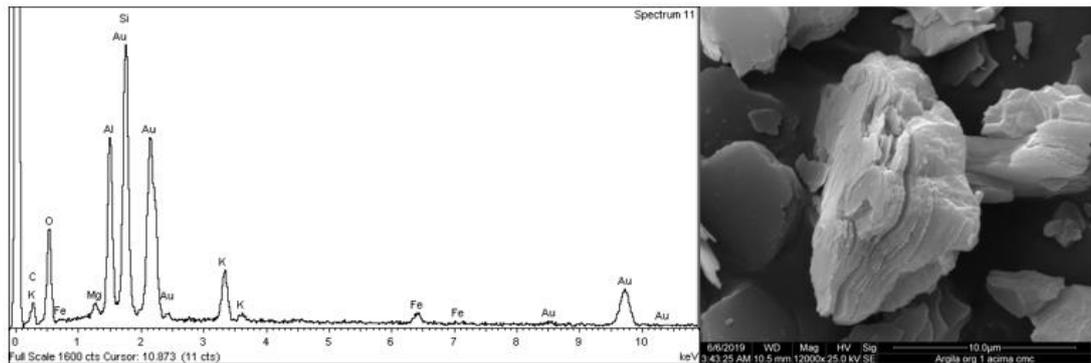
Os dados obtidos pela espectroscopia por energia dispersiva bem como a região em que foram analisadas podem ser observados nas Figuras 27, 28 e 29. Observando a Figura 27 e 28 que são os dados obtidos de ambas as argilas organofílicas é possível observar o elemento carbono foi identificado.

**Figura 27 – Gráficos obtidos por espectroscopia por energia dispersiva da argila organofílica 30% abaixo da CMC.**



**Fonte: Autoria própria.**

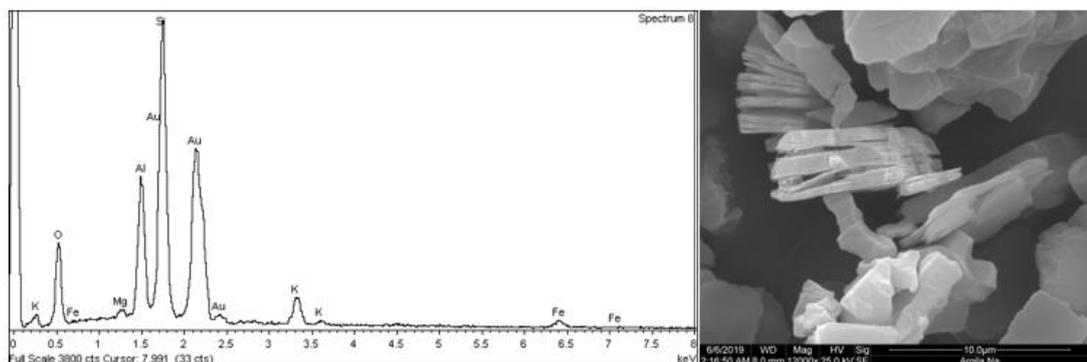
**Figura 28 – Gráficos obtidos por espectroscopia por energia dispersiva da argila organofílica 30% acima da CMC.**



**Fonte: Autoria própria.**

Enquanto que a argila na forma sódica observada na Figura 29, não apresenta este elemento. A análise foi realizada em diferentes regiões da amostra e todas as argilas apresentam a composição característica de um argilomineral (K, Mg, Fe, O, Si e Al). O elemento ouro provém do recobrimento realizado na amostra para análise MEV. Portanto a microanálise dos elementos mostrou a presença do elemento carbono nas argilas organofilizadas e isto evidencia também que houve a troca catiônica devido ao processo de organofilização.

**Figura 29 – Gráficos obtidos por espectroscopia por energia dispersiva da argila sódica.**



**Fonte: Autoria própria.**

## 7 CONCLUSÃO

Os resultados da determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) pela metodologia de azul de metileno mostrou que esse material apresenta uma área superficial alta não atingindo um ponto de equivalência. Coloca-se então uma hipótese de ser o argilomineral Vermiculita, já que a composição majoritária desta fração foi investigada anteriormente, ou ainda, ser um argilomineral do grupo Esmeclita de uma alta área superficial.

Foi possível observar que a argila *in natura* apresenta um comportamento hidrofílico, a argila em sua forma sódica apresenta um comportamento intermediário e o processo de organofilização investigado produziu materiais com comportamento hidrofóbico em ambas as concentrações investigadas, 30% acima e 30% abaixo da concentração micelar crítica (CMC).

A argila organofilizada em concentração 30% abaixo da (CMC) possui um caráter hidrofóbico maior em relação a argila organofilizada em uma concentração de 30% acima da CMC, devido ao ângulo de contato estimado da amostra 30% abaixo ser maior do que o ângulo de contato da amostra 30% acima.

As medidas estimadas do ângulo de contato a partir das imagens fotográficas para a forma sódica, argila organofílica 30% acima da CMC e argila organofílica 30% abaixo da CMC são de aproximadamente: 23°, 47° e 56°, respectivamente.

A espectroscopia na região do infravermelho comprovou que, em ambas as concentrações de sal quaternário utilizados, houve a troca dos cátions inorgânicos entre as camadas do argilomineral por cátions orgânicos provenientes do sal quaternário utilizado no processo de organofilização, esta troca causou uma alteração do caráter hidrofílico para o caráter hidrofóbico. Esse aspecto fica evidenciado pela presença de ligações CH e NH nos espectros das argilas organofílicas.

Por fim as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitiram observar que a morfologia das argilas se mantém após o processo de organofilização e observa-se um comportamento de maior agregação das partículas para os materiais organofilizados. A análise elementar realizada por espectroscopia de energia dispersiva também mostrou a presença do elemento carbono nas argilas organofilizadas.

## 8 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros seria interessante:

- Repetir os procedimentos realizados para verificar se os resultados obtidos serão semelhantes;
- Realizar análises térmicas para compreender como o processo de organofilização pode alterar nas propriedades térmicas do material;
- Realizar análises de difração de raios X para compreender como a alteração de cátions afetou na estrutura do material;
- Realizar outras metodologias para encontrar o CTC do material;
- Avaliar como a mudança de concentração surfactante, tempo de contato, temperatura e pH podem alterar nas propriedades da argila organofílica final;
- Estudar e analisar o caráter hidrofóbico utilizando diferentes tensoativos bem como outras rotas de organofilização.

## REFERÊNCIAS

ACIKYILDIZ, Meltin; GURSES, Ahmet; HASAN, Yolcu H. Synthesis of Super Hydrophobic Clay by Solution Intercalation Method from Aqueous Dispersions. **Acta Physica Polonica**, v.127, n.4, p. 1156-1160, 2015.

ALBUQUERQUE, Natalia P; MUNIZ, Ana C. S; BRITO, André L. F. de. Uso da Argila Chocolate como Alternativa no Tratamento de Efluentes de Refinarias de Petróleo. **HOLOS**, v. 1, n. 33, p. 229-240, 2017.

ALVES, Fernanda C; **Estudo dos Processos de Adsorção Utilizando Argilas como Adsorventes para Remoção do Corante Verde Malaquita**. 2013. 104f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

AMARAL, André F; TELLO, Clédola C. O. de. **Estudo de Materiais para uso em Depósitos Finais de Rejeitos Radioativos**. In: 55<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, 2011.

ARAUJO, A. L. P. Adsorção de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em Argila Calcificada: Estudo de Equilíbrio em Coluna de Leito Fixo. **Cerâmica**, v. 59, p. 382-388, 2013.

BARUEL, Amanda F. et al. Organofilização e silanização de argila bentonita. **Química Nova**, v.41, n.2, p.134-139, 2018.

BERGAYA, Faïza; LAGALY, Gerhard; THENG, B.K.G. **Handbook of Clay Science**. 1 ed, Elsevier Ltd, 2006.

CABRAL, Shâmia B. et al. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4.3, p. 21-28, 2009.

CABRAL, Shâmia B. et al. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4.3, p. 21-28, 2009.

CALÁBRIA, Jaqueline A. A. et al. **Determination of the Cation Exchange Capacity of Bentonite Exposed to Hyperalkaline Fluid**. In: 2013 International Nuclear Atlantic Conference, Recife, 2013.

CANTUARIA, Manuella L. **Remoção de Prata Iônica Monovalente por Adsorção em Argila Bentonítica**. 2014. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

CARVALHO, José W. C. **Estudo, Caracterização e Aplicação de Nanocompósitos Utilizando Poliolefinas Funcionalizadas**. 2010. 107f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

COELHO, Antonio C. V; SANTOS, Pérsio de S. Argilas Especiais: O que são, Caracterização e Propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, ago. 2007.

FERREIRA, Heber S. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. **Cerâmica**, v. 54, p. 77-78, 2008.

FERREIRA, Márcia M. **Estudo Paramétrico do Transporte e Remediação de HPA em Solo com o Programa MODFLOW**. 2010. 240f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

GALGANO, Paula D. **Líquidos Iônicos Tensoativos: Correlação entre Estrutura Molecular e Propriedades Micelares de Cloretos de 1,3-dialquilimidazólio**. 2012. 54f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

GOMES, Elaines V. D; VISCONTE, Leila L. Y; PACHECO, Élen B. A. V. Processo de organofiliação de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. **Cerâmica**, v.56, p. 44-48, 2010.

GUO, Feng et al. A Review of the Synthesis and Applications of Polymer-Nanoclay Composites. **Applied Sciences**, v.1696, n.8, p. 1-29, 2018.

LEITE, Joana G. **Aplicação das Técnicas de Espectroscopia de FTIR e de Microespectroscopia Confocal Raman à Preservação do Patrimônio**. 2008. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade de Porto, Porto, 2008.

LIMA, Cássio A. **Caracterização Bioquímica de Lesões Neoplásicas via Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier**. 2015. 45f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

LIMA, Lorena C. da C. **Isotermas de Adsorção no Estudo do Comportamento de Cobre e Chumbo em Solos Originais e Tratados para Remoção de Matéria Orgânica**. 2013. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

LIMA, Wellington S; BRITO, André L. F; RODRIGUES, Meiry G. F. Adsorção de Zinco a Partir de Soluções Aquosas Usando Argila Bragel. **Scientia Plena**, v. 8, n. 4, p. 1-13, 2012.

LOPES, Felipe F. **Obtenção e Caracterização de um Filme Compósito a Partir da Incorporação de Argila em Blendas de Amido/Carboximetilcelulose**. 2017. 64f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

MARIANI, Filipe Q; VILLALBA, Juan C; ANAISSI, Fauze J. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR E TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v.5, n.4, p. 249-256, 2013.

MEDEIROS, Alex R. B. de. **Uso do ATR/FTIR e FTNIR associado a técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva**. 2009. 76f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

MONTEIRO, Mayra K. S. **Obtenção e Caracterização de Bionanocompósitos de Fécula de Mandioca e Argila Bentonita Organofilizada por Mistura de Tensoativos**. 2017. 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

MORENO, Maria M. T. **Argilas: Composição mineralógica, Distribuição Granulométrica e Consistência de Pastas**. 2012. 125f. Tese (Livre-Docente em Argilas para Cerâmica) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”, Rio Claro, 2012.

MOSCOFIAN, Andrea S. de O. **Filossilicatos de Magnésio e Sílicas Mesoporosas Organofuncionalizados para o Uso na Remoção de Corantes Industriais**. 2009, 122f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

NASCIMENTO, Rebeca A. **Caracterização de Argilomineral Proveniente da Região Sudoeste do Estado de São Paulo por Difração de Raios X: Cristais Orientados**. 2018. 102f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

NETO, João F. D. et al. Processo de adsorção de corantes em argilas esmctíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.

NOBREGA, Karine C. et al. Obtenção e Caracterização de Argilas Organofílicas Visando à Aplicação em Nanocompósitos Poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 84-90, 2011.

OLIVEIRA, Luís H. de. **Vermiculitas modificadas com derivados orgânicos contendo grupo mercaptopropil aplicadas como agentes antimicrobianos**. 2017. 95f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

OLIVEIRA, Katherine C. de. **Desenvolvimento de Novos Adsorventes para Aplicação na Separação dos Isômeros do Xileno**. 2013. 74f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

PAIVA, Lucilene B. de; MORALES, Ana R; DIAZ, Francisco R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PATRICIO, Juliano S. **Caracterização de Argilas Naturais e Ativadas Aplicadas na Clarificação de Óleo de Soja**. 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PATRICIO, Juliano S; HOTZA, Dachamir; NONI JUNIOR, Agenor. de. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, p. 171-178, 2014.

PEREIRA, Patricia M. Adsorção de Molibdato em Minerais de Argilas Naturais e Modificadas com Ácido Sulfúrico, Ácido Húmido e Uréia. **Cêramica**, v. 59, p. 170-180, 2013.

PERES, Renato M. **Obtenção e Caracterização de Nanocompósito de Nylon 6,12 com Psudoboemita e Octadecilamina**. 2010. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2010.

RATKIEVICIUS, Luciana A. **Avaliação de Argila Modificada por Tensoativo para Aplicação em Fluido de Perfuração à Base do Óleo Vegetal**. 2015. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SASS, Stephen L. **The Substance of Civilization: Materials and Human History from the Stone Age to the Age of Silicon**. 1 ed, Kindle Ltd, 2011.

SCAPIN, Marcos A. **Aplicação da Difração e Fluorescência de Raios X (WDXRF): Ensaio em Argilominerais**. 2003. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SCHMAL, Martin. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química**. 1 ed, Synergia Editora, 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SILVA, Aline R. V. S; Ferreira, Heber C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.03, p.1-12, 2008.

SILVA, Darciely L. da; SILVA, Amanda V. de; FERREIRA, Heber S. Estudo da sorção de tensoativos orgânicos em argilas bentoníticas. **Cerâmica**, v. 62, p. 294-304, 2016.

TEIXEIRA-NETO, Érico; TEIXEIRA-NETO, Ângela A. Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para Obtenção de Novos Produtos com Maior Valor Agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

VIEIRA, Delia .do C. et al. Rheology: an area of interdisciplinary research. In: Brazilian Materials Research Society, 2016, Campinas. **Rheology: an area of interdisciplinary research.** Campinas, 2016.

VIEIRA, Delia .do C. et al. Rheology in the undergraduation program: Federal Technological University of Paraná. In: Brazilian Materials Research Society, 2016, Campinas. **Rheology in the undergraduation program: Federal Technological University of Paraná,** 2016.