



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO -UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA-CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-PPGQUIM

MARTA VENANCIA FRANÇA RODRIGUES

**NANOCOMPÓSITOS ARGILA-IONENO APLICADOS À REMOÇÃO DE
PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS EM MEIO AQUOSO**

São Luís- MA

2017

MARTA VENANCIA FRANÇA RODRIGUES

**NANOCOMPÓSITOS ARGILA-IONENO APLICADOS À REMOÇÃO DE
PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Sirlane Aparecida Abreu Santana

Co-orientador: Prof. Dr. Arão Pereira da Costa Filho

São Luís- MA

2017

MARTA VENANCIA FRANÇA RODRIGUES

**NANOCOMPÓSITOS ARGILA-IONENO APLICADOS À REMOÇÃO DE
PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Sirlane Aparecida Abreu Santana (Orientadora)
DEQUI- UFMA

Prof^a. Dr^a Kiany Sirley Brandão Cavalcante
(DAQ-IFMA)

Prof. Dr. Flávio Santos Damos
(DEQUI-UFMA)

França Rodrigues, Marta Venância.

NANOCOMPÓSITOS ARGILA-IONENO APLICADOS À REMOÇÃO DE
PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS EM MEIO AQUOSO / Marta Venância
França Rodrigues. - 2017.

84 f.

Coorientador (a): Arão Pereira da Costa Filho.

Orientador (a): Sirlane Aparecida Abreu Santana.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, Universidade
Federal do Maranhão, 2017.

1. Adsorção. 2. Argila. 3. Nanocompósito. I. Abreu
Santana, Sirlane Aparecida. II. Pereira da Costa Filho, Arão.
III. Título.

“Deixei de ter medo quando lembrei de quem eram as mãos que me sustentavam”.

Is 41:10

Aos pais e irmãos por todo o apoio e amor incondicional.

*A minha flor, Magnólia (in memoriam) por me
mostrar que eu posso mudar minha história
e ser uma pessoa melhor.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pelo seu infinito amor e fidelidade. Por ter guiado os meus caminhos, por ter me dado forças para ingressar e terminar mais uma etapa acadêmica. Por ser o meu socorro nas horas de angústia e meu Consolador nos momentos de tristeza. E por trazer alegria ao meu coração. Em tudo te dou graças, Senhor.

Agradeço aos meus pais, Maria do Socorro França e Manoel da Silva Rodrigues, por todo amor e apoio incondicional. Por acreditarem nos meus sonhos e me motivarem a ser uma pessoa melhor. Eu amo vocês! Sem vocês eu não estaria aqui. Esse título é nosso! Eu não tenho palavras para expressar a minha gratidão e o meu amor por vocês.

Aos meus irmãos, Dionattan França Rodrigues e Marcos Dênis França Rodrigues, por toda cumplicidade e amor, sem vocês a minha vida não teria a mesma alegria. Vocês são a expressão física do amor de Deus por mim.

Às minhas avós Simplícia Maria e Sebastiana por todas as orações, apoio e amor.

Agradeço imensamente à minha flor, Magnólia Sousa Cantanhede (*in memoriam*), por toda inspiração, meu exemplo de generosidade e bondade. Enquanto eu respirar lembrarei de você e por toda a minha vida eu vou te amar! Espero ser para alguém o que a senhora foi e é para mim.

Agradeço imensamente à minha orientadora, Dr^a Sirlane Aparecida Abreu Santana, por todo o carinho e apoio. Por dividir seus conhecimentos e sabedoria. Obrigada professora, por me apresentar o mundo da ciência e pesquisa. Sei que lhe dei trabalho nos últimos dias, meses e anos, e sou muito grata por toda paciência e compreensão.

Ao meu co-orientador, professor Arão Costa, por todo apoio e ajuda na realização desta pesquisa.

Agradeço aos professores Cicero Brito e Jaciene Rocha, por todo o carinho e por dividir comigo seus conhecimentos.

Agradeço à família LIM. Lucy Rose, Rosiane Penha, Suringo Falcão, Chirlene Botelho, Liane Miranda, Rayan e Antônio Júnior, vocês marcaram a minha vida. Nossos caminhos se separam por aqui, mas espero ansiosamente encontrá-los pelos caminhos da vida e, quem sabe, dividir com vocês uma mesa redonda ou uma banca acadêmica. Ou quem sabe uma parceria científica?! Vocês são brilhantes! São e serão excelentes profissionais.

Às minhas amigas, Carla Vidal e Luziane Maia, por toda parceira e apoio. Minhas meninas, vocês são lindas, inteligentes, únicas e brilhantes. Obrigada!

Aos meus amigos e companheiros de jornada Ziel Cardoso, Augusto César e Elizama Ramos por todo o carinho e apoio. Vocês se tornaram essenciais na minha vida. Nosso quarteto fantástico mudou a história da turma 2011.1, eu amo vocês. Um dia espero dividir com vocês uma sala no bloco 9 da UFMA.

À minha madrinha Maria das Dores e minha tia Carol por todo o amor e apoio.

Às minhas irmãs, Luciana e Letícia, por todo amor e companheirismo. Obrigado por me apoiarem e pelo ombro amigo durante a minha caminhada. Vocês são minha segunda família. Se um dia tiver uma filha desejo que ela tenha amigas como vocês e que vocês possam ser para ela o que a tia França é para mim.

Às minhas tias Francilene Feitosa e Ana Alice por todo o apoio e amor, obrigada por todos os abraços e carinho. Vocês são minhas “tiães”.

Às minhas amigas Clayane, Welma Beatriz e Sinara por todo o apoio e carinho.

À minha família Betel por todas as orações e apoio. Eu sou fruto das orações de vocês. Em especial, meu irmãozinho Davi e meu Pastor Deidison por todo apoio e incentivo.

À central analítica e o Núcleo de combustível catálise e ambiental-UFMA por todas as análises realizadas.

À professora Elizabete Lucas e ao Instituto de Macromoléculas-IMA/UFRJ por toda prontidão e análises.

À professora Francisca Tavares por ser uma grande conselheira e exemplo de profissional.

Às minhas amigas Ana Letícia e Rayanne Silva por todo o apoio e carinho.

A todos os professores do programa de pós-graduação da UFMA.

A todos os meus amigos que contribuíram direta e indiretamente para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo preparar um material, a partir da intercalação de uma argila maranhense com um polímero, capaz de adsorver derivados de petróleo em meio aquoso. O polímero foi sintetizado a partir de uma reação de copolimerização entre uma amina terciária e um haleto orgânico, conhecido como Ioneno, e caracterizado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMH- ^1H). O preparo do adsorvente argila-ioneno ocorreu pela troca dos cátions inorgânicos interlamelares pelos cátions orgânicos do polímero, após a argila *in natura* receber tratamento ácido e sódico. A caracterização do novo material foi realizada por Difratoograma de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), medidas de Área Superficial, termogravimetria (TG) e Inchamento de Foster. Os resultados mostraram que ocorreu o processo de troca de cátions, confirmado pelo aumento da distância basal (d_{001}) observado no DRX e pelo aparecimento das bandas características dos cátions orgânicos detectados pelos espectros de Infravermelho. Os resultados do inchamento de Foster mostram que o nanocompósito possui maior interação por solventes orgânicos. Nos testes de adsorção as argilas organofílicas, como esperado, apresentaram maior eficiência em relação ao material *in natura*, com taxa de remoção de aproximadamente 90 %. Os estudos de modelagem cinética mostraram que a adsorção é de pseudo segunda ordem, indicando que o processo é químico

Palavras-chave: *Argila. Nanocompósito. Adsorção*

ABSTRACT

This work aimed to prepare a material, from the intercalation of a Maranhense clay with a polymer, able to adsorb oil derivatives in aqueous media. The polymer was synthesized from a copolymerization reaction between a tertiary amine and an organic halide, known as Ionene, which was characterized by hydrogen nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$). The preparation of the clay-ionene adsorbent occurred by the exchange of the interlamellar inorganic cations by the organic cations of the polymer, after the clay in natura receive acid and alkaline treatment. X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR), Surface Area, Thermogravimetry (TG) and Foster Swelling performed the characterization of the new material. The results showed that the cation exchange process occurred, confirmed by the increase of the basal distance (d_{001}) observed in the XRD and by the appearance of the characteristic bands of the organic cations detected by the infrared spectra. The Foster swelling results show that the nanocomposite has higher interaction with organic solvents. In the adsorption tests the organophilic clays, as expected, presented higher efficiency in relation to the in natura material, with removal rate of approximately 90%. The kinetic modeling studies showed that the adsorption is of pseudo second order, indicating that the process is chemical.

Keywords: *Clay. Nanocomposite. Adsorption*

LISTAS DE ABREVIATURAS

A1	Argila in natura
A2	Argila ácida
A3	Argila sódica
A4	Argila ácida modificada
A5	Argila sódica modificada
BTEX	Benzeno, Tolueno, etil-benzeno e xileno
Ca	Calcita
CTC	Capacidade de troca catiônica
1,6-DBH	1,6-dibromohexano
DMF	N,N-dimetilformamida
DRX	Difração de raios-X
E	Esmectita
Ht	Hematita
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
Q	Quartzo
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametiletlenodiamina
TG	Análise termogravimétrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da formação da camada tetraédrica (A) e octaédrica (B) e estrutura de uma argila esmectita.	22
Figura 2. Representação da estrutura de uma esmectita.	23
Figura 3. Orientações dos cátions orgânicos no espaço interlamelar da argila.	25
Figura 4. Representação esquemática dos sais quaternário de amônio.	26
Figura 5. Representação dos cátions trocáveis nas lamelas das argilas sendo substituídos pelo sal quaternário de amônio.	26
Figura 6. Representação esquemática da estrutura do Ioneno.	27
Figura 7. Esquema da reação de polimerização.	28
Figura 8. Representação geral da reação da formação do 2,6-Ioneno.	47
Figura 9. Espectroscopia de Infravermelho do 2,6 Ioneno.	48
Figura 10. Espectroscopia de RMN de ¹ H para o 2,6-Ioneno.	49
Figura 11. Espectro de infravermelho das argilas A1 (argila in natura), A2 (argila ácida), A3 (argila sódica), A4 (ácida modificada) e A5 (sódica modificada).	51
Figura 12. Difratoograma da argila in natura (A1).	53
Figura 13. Difratoogramas de Raios X das argilas ácida (A2), sódica (A3), ácida modificada (A4) e sódica modificada (A5).	54
Figura 14. Micrografia das amostras das argilas in natura (A1), ácida (A2), sódica (A3) são bastante porosas em relação as amostras modificadas A4 (ácida modifica) e A5 (sódica modificada). Com aumento em 4000-5000X.	56
Figura 15. Avaliação da perda de massa em função da temperatura.	57
Figura 16. Valores do inchamento de Foster para amostras in natura (A1), ácida modificada (A4) e sódica modificada (A5) sem agitação (SA) e com agitação (CA).	58
Figura 17. Monitoramento da Estabilidade da Emulsão.	60
Figura 18. Curva de analítica usada para o cálculo das concentrações.	61
Figura 19. Influência do Tempo de Contato na Remoção de Petróleo em função da concentração da emulsão (A) e da quantidade adsorvida dada, em mg·g ⁻¹ (B).	62
Figura 20. Percentual de Remoção de petróleo em função da massa do adsorvente.	63
Figura 21. Modelagem cinética para os modelos de pseudo primeira ordem (A) e pseudo segunda ordem (B).	65
Figura 22. Modelagem cinética de difusão intrapartícula.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: CTC de alguns argilominerais	24
Tabela 2. Revisão de Literatura	33
Tabela 3. Relação dos reagentes utilizados	38
Tabela 4. Deslocamentos químicos dos Hidrogênios	49
Tabela 5. Resumo dos grupos presentes nas amostras	51
Tabela 6. Avaliação da área superficial das amostras in natura (A1), ácida (A2), sódica (A3), ácida modificada (A4), sódica modificada.	55
Tabela 7. Comparação dos resultados com a literatura	64
Tabela 8. Resultados do modelo cinético Pseudo primeira ordem	66
Tabela 9. Resultados do modelo cinético pseudo segunda ordem.....	66
Tabela 10. Resultados do modelo cinético de intrapartícula	67

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1. Petróleo	20
2.2 Adsorção	21
2.3 Argila	22
2.3.1 Capacidade de troca catiônica - CTC	24
2.3.1 Argila organofílica	25
2.4 Ioneno	27
3 REVISÃO DA LITERATURA	30
3.1. Remoção de componentes do petróleo em meio aquoso	30
3.2 Adsorventes sólidos para a remoção de compostos orgânicos	31
3.3 Argilas Modificadas como adsorventes para compostos orgânicos	32
4. OBJETIVOS	36
4.1. Geral	36
4.2. Específicos	36
5. PARTE EXPERIMENTAL	38
5.1. Reagentes utilizados	38
5.3. Preparação das Amostras	38
5.3.1. Tratamento Ácido	39
5.3.2. Tratamento Sódico	39
5.4. Determinação da capacidade de troca catiônica	39
5.5. Síntese e caracterização do Ioneno	40
5.5.1. Determinação do peso Molecular do Ioneno	41
5.6. Preparo dos Nanocompósitos	41
5.7. Caracterização da argila <i>in natura</i> e do nanocompósito	42
5.7.1. Difração de Raios X	42

5.7.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho	42
5.7.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	42
5.7.4. Análise Térmica (TG/DTA)	43
5.7.5. Área Superficial	43
5.7.6. Inchamento de Foster	43
5.8. Preparo e Avaliação da estabilidade das Emulsões	44
5.9. Teste de Adsorção	44
5.9.1. Cinética de Adsorção	44
5.9.2. Variação da Massa de Adsorvente	44
5.9.3. Determinação da quantidade Adsorvida (Q_e)	44
5.9.4. Modelagem Cinética	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6.1. Síntese e caracterização do Ioneno	47
6.2. Caracterização da argila <i>in natura</i> e nanocompósitos	50
6.2.1. Espectroscopia de Infravermelho das Argilas e Nanocompósitos	50
6.2.2. Difração de Raios X	52
6.2.3. Área Superficial e Diâmetro de Poros	55
6.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	56
6.2.5. Análise Termogravimétrica	57
6.2.6. Inchamento de Foster	58
6.3. Avaliação da Estabilidade da Emulsão	59
6.4. Ensaio de Adsorção do petróleo	61
6.5. Estudo Cinético	65
7 CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS	73

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço industrial, tecnológico e o crescimento da população mundial, a contaminação de recursos hídricos no mundo aumentou consideravelmente. A contaminação das águas é um dos mais graves problemas ambientais e pode ocorrer de várias maneiras, sendo que as indústrias são as que mais contribuem para a poluição (UDDIN, 2017). Dentre os diversos contaminantes provenientes da atividade industrial, os contaminantes orgânicos são os mais difíceis de remover do meio (CAVALCANTI *et al*, 2010, PINTOR *et al*, 2016).

A indústria petrolífera contribui de forma significativa para a contaminação dos recursos hídricos, desde a extração até o refino do petróleo (CRUZ e MARSAIOLI, 2012). Além das indústrias petroquímicas, as têxteis e a agricultura também contribuem de forma significativa para o aumento da poluição ambiental. Mesmo em pequenas quantidades, os contaminantes orgânicos são difíceis de ser removidos, pois em geral são estáveis à luz, ao calor e biologicamente não degradáveis (SANTOS *et al*, 2007).

Atualmente existem diversas técnicas disponíveis e capazes de tratar esses contaminantes, destacamos a separação por membrana (MA *et al*, 2017), a oxidação química (CIU *et al*, 2017) e processos oxidativos avançados (POA's) (BETHI *et al*, 2016), as quais apresentam bons resultados, porém apresentam alto custo (SANTOS e BOAVENTURA, 2016). Outra alternativa que vem sendo aplicada é a biorremediação, uma técnica relativamente barata que atua na degradação dos contaminantes por meio de atividades de microorganismos, porém devido à complexidade na composição orgânica desses contaminantes sua eficiência é minimizada (ANDRADE *et al*, 2010; SANTOS e BOAVENTURA, 2016).

A adsorção vem ganhando destaque nas últimas décadas para a remoção dos contaminantes orgânicos, por ser de baixo custo e eficiente (ANIRUDHAN E RAMACHANDRAN, 2015; COSTA *et al*, 2014). A técnica baseia-se na transferência de massa, onde as moléculas de uma fase fluida se depositam na superfície de um sólido (RUTHVEN, 1984). Diversos sólidos podem ser usados como adsorventes, dentre os quais podemos destacar o carvão ativado (BARBOSA *et al*, 2014; CARNAJAL-BERNAL *et al*, 2015), nanotubos de carbono (KANG *et al*, 2017), zeólitas (BANDURA, KOLODYNSKA E FRANUS, 2017) quitosana (ZHOU *et al*, 2014), materiais lignocelulósicos (VIEIRA *et al* 2009; LAROUS E MENIAI, 2012; WU *et al*, 2017) e argilas (JÚNIOR, 2017; OKIEL *et al*, 2011).

As argilas apresentam alta viabilidade técnico-econômica decorrente do seu potencial de adsorção, que associado à sua disponibilidade abundante as tornam adsorventes mais atrativos. (CALVACANTE *et al*, 2010; KOTAL e BHOWMICK, 2015). As argilas *in natura* são compostos hidrofílicos, por isso é necessário a sua modificação química para que a mesma adquira característica organofílica (CALVALCANTI *et al*, 2010; ROJAS *et al*, 2014). Do exposto fica evidente que as argilas são materiais promissores para o tratamento de efluentes orgânicos e alguns autores consideram as argilas como o material do século 21, pois é um material com diversas funções, além de ser barato e sustentável. Portanto, é de suma importância pesquisas científicas que desenvolvam o uso de argilas para as mais diversas finalidades.

Fundamentação Teórica

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Petróleo

A palavra petróleo vem do latim *petra* (significa pedra) *oleum* (significa óleo). O petróleo no estado líquido é geralmente de cor escura, variando da cor preta ao castanho escuro. Quimicamente, o petróleo é constituído por hidrocarbonetos, oxigênio, nitrogênio, enxofre e alguns metais. Segundo Thomas (2004) o óleo bruto é formado por 83-87% de carbono, 11-14% de hidrogênio, 0,006-8%, enxofre, 0,11- 1,7% de nitrogênio, 0,1-2% de oxigênio e até 0,3% de metais.

O petróleo é utilizado pelo homem desde da antiguidade. Na antiga Babilônia, por exemplo, os tijolos eram assentados com asfalto e os egípcios usavam o petróleo na construção de pirâmides. A exploração comercial do petróleo iniciou em 1859 nos Estados Unidos (THOMAS, 2004) e, atualmente, é utilizado como fonte de energia e fonte de matéria prima para a fabricação de diversos produtos, tais como plásticos, borrachas, tintas, entre outros produtos criados pelo homem para o desenvolvimento social, econômico e tecnológico.

No Brasil, o primeiro poço de petróleo foi perfurado no Estado de São Paulo em 1897 e, em 1953, sob o governo do Presidente Vargas, foi criada a Petrobras, empresa governamental responsável pela exploração, refino, transporte e comercialização do petróleo (THOMAS, 2004). Segundo a Petrobras, a maior parte da reserva brasileira está em campos marítimos, entretanto também é feita a exploração de petróleo em solos brasileiros, concentrada principalmente nas regiões Norte e Nordeste.

O petróleo bruto não possui muitas aplicações, por isso faz-se necessário o seu refino, durante o qual ocorrem processos físicos e químicos para a separação dos componentes e suas devidas aplicações. Os elementos que constituem o petróleo formam muitos contaminantes orgânicos, tais como fenol, BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), além de óleos e graxas, cianetos, amônia e outros que, em elevada concentração, comprometem o equilíbrio da fauna e flora. Além disso, muitos desses compostos são altamente cancerígenos e podem causar problemas hormonais, além de contribuir para o desequilíbrio ambiental (CAVALCANTI *et al*, 2010, BAKKE *et al*, 2013).

Os manguezais, por exemplo, são muito sensíveis a influência dos contaminantes derivados de petróleo. Os óleos e graxas podem afetar o crescimento de plantas, pois nesse tipo de ecossistema as raízes de respiração aérea ficam expostas (DUKE, 2016). No Golfo do

México, um dos maiores campos de perfuração de petróleo e gás do mundo, o ecossistema marinho sofre com diversos problemas causados pela exploração do petróleo (MENG, 2016). Logo, é necessário a busca por métodos que possam ser usados para o tratamento de águas residuais originárias dessa atividade industrial, e umas das técnicas que vem se destacando nos últimos anos é a adsorção .

2.2 Adsorção

A adsorção é uma transferência de massa, em que certos sólidos concentram em sua superfície determinadas substâncias em fluidos líquidos ou gasosos (RUTHVEN, 1984). A espécie sólida é chamada de adsorvente e a espécie que se deposita na superfície do adsorvente é chamada de adsorvato. Dependendo das ligações envolvidas nesse processo, a adsorção pode ser química ou física.

Quando as moléculas do adsorvato estão fracamente ligadas à superfície do sólido devido as forças de Van Der Walls, diz-se que a adsorção é física. Na adsorção química há troca ou compartilhamento de elétrons entre adsorvato e adsorvente, resultando em uma reação química. A adsorção química é bastante seletiva, pois somente alguns sólidos possuem sítios ativos capazes de reagir quimicamente com o adsorvato. Outra diferença entre os tipos de adsorção é a disponibilidade da superfície: a adsorção física ocorre por todo o sólido, enquanto a adsorção química ocorre apenas em sítios ativos do adsorvente (NASCIMENTO et al, 2014). O equilíbrio de adsorção é atingido quando há saturação dos sítios ativos do sólido e não há mais alteração na concentração do soluto. A capacidade de adsorção pode ser relacionada com a concentração do adsorvato (C_e) e também com a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (q_e) (SHAW, 1994).

Dos diversos fatores que podem influenciar na adsorção, destacamos a área superficial do adsorvente, visto que a adsorção é um processo de superfície. O pH também influencia fortemente na adsorção, à medida que o mesmo determina a distribuição das espécies iônicas e neutras no procedimento. Outro fator que pode influenciar é a temperatura, pois geralmente a adsorção é exotérmica, e nesse caso a capacidade de adsorção diminuirá com o aumento da temperatura. Além disso, os testes de adsorção podem ser realizados em batelada ou leito fixo, entretanto a técnica realizada em batelada se desenvolve de forma mais simples (NASCIMENTO *et al*, 2014, WORCH, 2012).

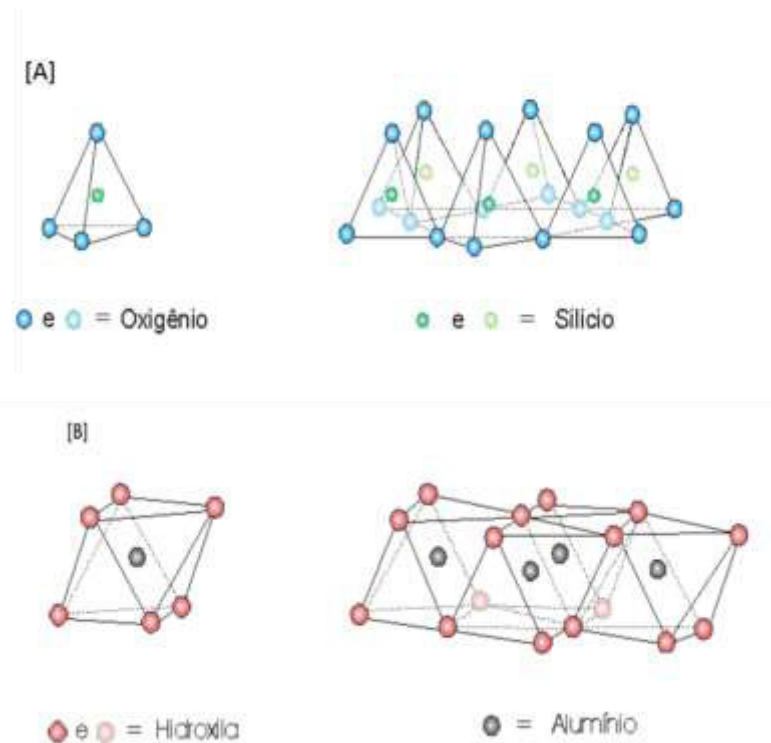
Para interpretar o tipo de adsorção que ocorre entre as moléculas do adsorvato e a superfície do sólido, alguns modelos cinéticos são utilizados, entre eles o de pseudo primeira ordem, que aponta para uma adsorção física, e o de pseudo segunda ordem, que pode indicar

que a adsorção é química (NASCIMENTO *et al*, 2014; HO e MCKAY, 1999. E nesta técnica pode-se utilizar diversos sólidos como adsorventes, dentre os quais podemos destacar o carvão ativado (BARBOSA *et al*, 2014; CARNAJAL-BERNAL *et al*, 2015), nanotubos de carbono (KANG *et al*, 2017), zeólitas (BANDURA, KOLODYNSKA e FRANUS, 2017) quitosana (ZHOU *et al*, 2014), materiais lignocelulósicos (VIEIRA *et al* 2009; LAROUS E MENIAI, 2012; WU *et al*, 2017) e argilas (JÚNIOR, 2017; OKIEL *et al*, 2011).

2.3 Argila

As argilas são constituídas por pequenas partículas chamadas de argilominerais, sendo possível apresentar apenas um argilomineral ou vários. Quimicamente, as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, e adquirem plasticidade quando umedecidas com água (SANTOS, 1992). A estrutura da argila é formada por tetraedros de silício e octaedros de alumínio, como podemos observar na Figura 1. As camadas da estrutura da argila não são neutras, pois podem ocorrer algumas substituições isomórficas, como por exemplo, o Al^{+3} por Mg^{+2} . Essas substituições produzem uma carga negativa que é compensada por cátions metálicos entre as camadas (RUIZ-HITZKY *et al*, 2010).

Figura 1. Representação da formação da camada tetraédrica (A) e octaédrica (B) e estrutura de uma argila esmectita.

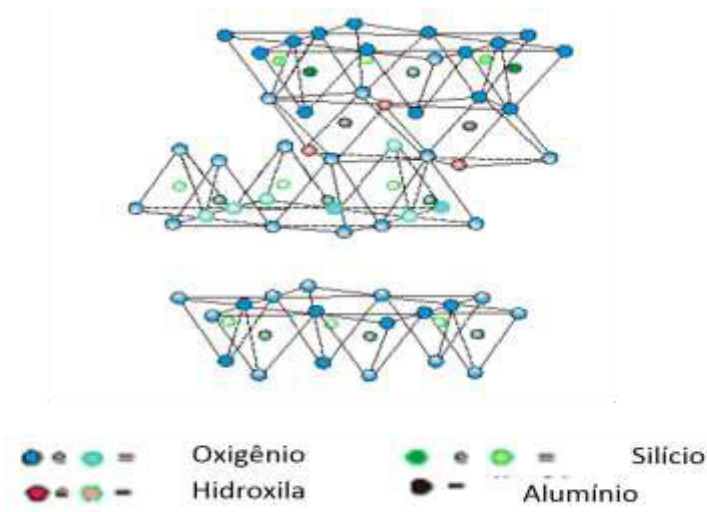


Fonte: Oliveira (2003)

Nas folhas tetraédricas, há predominância do Silício (Si^{+4}), podendo ocorrer a presença do alumínio (Al^{+3}). Já nas folhas octaédricas, há predominância do alumínio (Al^{+3}) que pode ser substituído por Magnésio (Mg^{+2}) e/ou Ferro (Fe^{+2} ou Fe^{+3}). As duas folhas são unidas por compartilhar átomos de oxigênio (PRADO, 2011; HE, 2014). Dentre os principais minerais que constituem uma argila, destacam-se: quartzo, feldspato, ilita, caulinita, mica, pirita, clorita e carbonato (PAIVA *et al*, 2008).

As folhas ou camadas das argilas podem se conectar de diferentes formas, o que ocasiona a origem de estruturas diferentes para os argilominerais. A classe dos argilominerais podem ser divididas em 1:1 ou 2:1. Essas quantidades estão relacionadas com as camadas tetraédricas e octaédricas da argila. As argilas classificadas em 1:1 possuem uma folha tetraédrica e uma octaédrica, e as 2:1 possuem duas folhas tetraédrica e uma octaédrica. As argilas 2:1 são chamadas de esmectita e recebem maior atenção por apresentarem um maior espaçamento basal e maior capacidade de troca catiônica (PRADO, 2011). Podemos observar a estrutura de uma esmectita na Figura 2. As propriedades e características dos argilominerais dependem de sua composição química, dos cátions compensadores de carga e sua estrutura cristalina.

Figura 2. Representação da estrutura de uma esmectita.



Fonte: Oliveira (2003)

As esmectitas podem apresentar fórmula estrutural $\text{M}^{+}_{x+y}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$ ou $\text{M}^{+}_{x-y}(\text{Mg}_{3-y}\text{Al}_y)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$ (SANTOS, 1992). As argilas mais conhecidas e

utilizadas desse grupo são a montmorilonita, a saponita e hectorita. As esmectitas, em geral, possuem elevada carga negativa que, geralmente, é neutralizada por íons Na^+ e Ca^{+2} . A presença desses cátions compensadores de carga confere à argila uma característica intrínseca, a capacidade de troca catiônica.

2.3.1 Capacidade de troca catiônica - CTC

A capacidade de troca catiônica (CTC) indica a quantidade de cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar da argila, medida por centimols de carga positiva por kilo de argila ($\text{cmol}(+)/\text{Kg}$) ou ainda em milequivalentes por 100 grama de argila ($\text{meq}/100\text{g}$). Esses cátions estão fracamente ligado nas lamelas da argila, podendo ser substituídos por outras moléculas (SANQUIN *et al*, 2014).

A CTC é determinada pela carga do íon, seguindo uma ordem de facilidade de troca catiônica: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{H}_3\text{O}^+$ (WAEKENS, 2010, ZABBAT, 2015). Um dos métodos mais usados para a determinação da CTC da argila é tratá-la com acetato de amônio em pH 7 (SANTOS, 1992). Na tabela 1 estão relacionados alguns valores da CTC de diferentes tipos de argilas.

Tabela 1: CTC de alguns argilominerais

Argilomineral	Capacidade de Troca Catiônica ($\text{meq}/100\text{g}$)
Caulinita	3-15
Esmectita	80-150
Ilita	10-40
Vermiculita	100-150
Paligorsquita-Sepiolita	20-30

Fonte: Santos (1992)

As caulinitas do grupo dos argilominerais 1:1 possuem menor troca catiônica por apresentar a capacidade de troca de cátions na superfície e no espaço interlamelar (SANTOS, 1992). O valor da CTC depende da estrutura cristalina e da composição química dos argilominerais. A capacidade de troca de íons das argilas fazem com que as mesmas possam sofrer um processo de modificação química envolvendo a troca de cátions inorgânicos por íons

orgânicos, produzindo argilas organofílicas (AKBAKI e BAGHERI, 2017; UGOCHUKWU *et al*, 2017; OLIVEIRA *et al*, 2017).

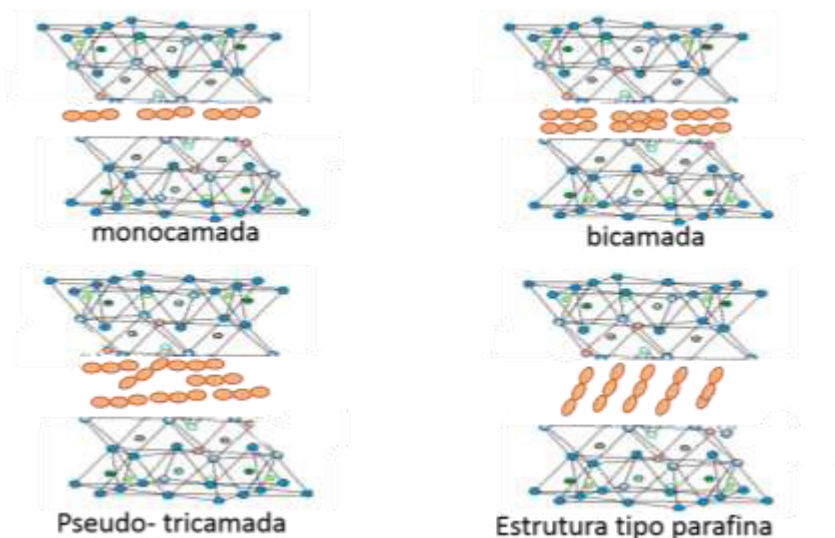
2.3.1 Argila organofílica

Argilas intercaladas com cátions orgânicos são chamadas de argilas organofílicas. Existem diversas metodologias empregadas para o preparo de argila organofílica, tais como: reação em estado sólido (KOMARNENI e RAVELLA, 2008), co-intercalação (NGASSA *et al*, 2014) e troca de cátions (ZABAT, 2015).

O método de modificação química em estado sólido consiste em não utilizar solventes (KOMARNENI e RAVELLA, 2008; BEKRI-ABBES e SRASRA, 2015). A troca de cátions se baseia na substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos, onde a argila é adicionada a solução do sal (PAIVA *et al*, 2008). Já no método de co-intercalação ocorre a dispersão da argila em uma solução do sal de interesse (NGASSA *et al*, 2014).

Os cátions orgânicos podem se dispor em diferentes orientações no espaço interlamelar da argila, em monocamada, bicamada, ou ainda, pseudo tricamada e estrutura parafínica. O comprimento da cadeia do íon e a capacidade de troca catiônica podem influenciar na geometria do cátion orgânico no espaço interlamelar, como podemos observar na Figura 3. A forma dos arranjos pode ser obtida através da técnica de difração de raios X (PAIVA *et al*, 2008).

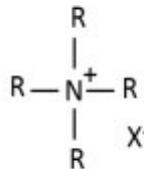
Figura 3. Orientações dos cátions orgânicos no espaço interlamelar da argila



Fonte: Próprio autor

Os cátions orgânicos mais usados na modificação química de argilas são os sais quaternário de amônio. Nesses sais o nitrogênio é ligado covalentemente a quatro grupos orgânicos de cadeia longa e a carga é neutralizada por ânion (Figura 4).

Figura 4. Representação esquemática dos sais quaternário de amônio



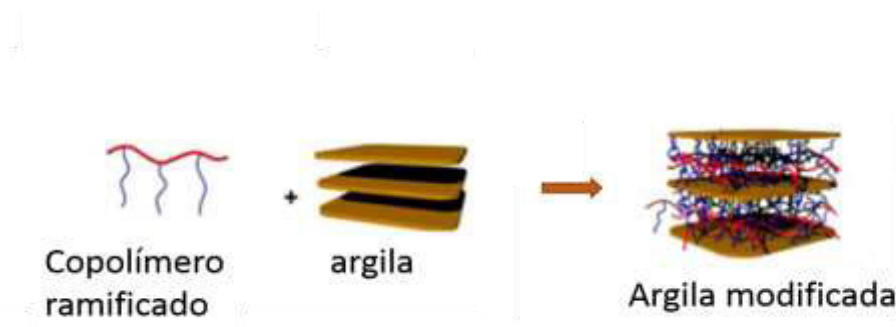
N⁺: Nitrogênio; R: grupo orgânico e X⁻: ânion

Fonte: Próprio autor

A produção dos quaternários de amônio ocorre a partir de aminas de cadeia longa que são produzidas a partir de ácidos graxos e misturadas com ácidos de cadeias alquílicas de diferentes comprimentos (PAIVA et al, 2008). Na literatura existem diversos trabalhos com a obtenção de argila organofílica a partir desses sais.

A modificação química de argilas com cátions orgânicos causa pequenas alterações na estrutura física do material, entretanto, a argila *in natura* é hidrofílica, enquanto a organofílica é hidrofóbica. Além disso, a inserção do sal orgânico aumenta o espaçamento basal contribuindo para a capacidade adsorvente do material. Podemos observar o processo de modificação química na Figura 5.

Figura 5. Representação dos cátions trocáveis nas lamelas das argilas sendo substituídos pelo sal quaternário de amônio



Fonte: CHIU et al (2014) -adaptado

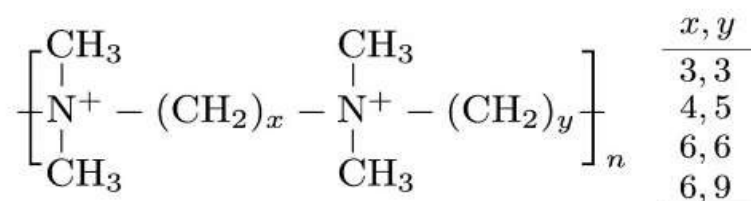
A reação de modificação química baseia-se na troca de íons polares por íons orgânicos. A reação ocorre quando esses íons são retirados no espaço interlamelar, e os cátions orgânicos são adsorvidos, podendo ocorrer vários tipos de interação química, tais como: transferência de carga e forças de Van der Waals (PAIVA et al, 2008). A modificação química de argilas a torna um bom adsorvente de contaminantes orgânicos (CAVALCANTI et al, 2010; LIRA et al, 2017).

2.4 Ioneno

Os ionenos são objetos de diversas pesquisas na área da química, da biologia, física, proteção ambiental, entretanto, há poucos trabalhos de revisão sobre esses materiais (JAEGER et al, 2016). Ionenos são polímeros que possuem átomos de nitrogênio quaternário na cadeia principal (IKEDA, 2002; JAEGER et al, 2016), eles são materiais com características únicas, pois possuem sítios iônicos distribuídos ao longo da unidade de repetição macromolecular de forma bem definida (WILLIAMS e LONG, 2009).

A síntese desses tipos de polímero é feita através da reação de Menshutkin (COSTA, 2005; WILLIAMS e LONG, 2009). Geralmente, os dibrometos são utilizados devido a posição do íon brometo como um grupo de saída nucleofílica com uma amina terciária. Esse tipo de reação é característica do tipo SN_2 (WILLIAMS e LONG, 2009). Podemos observar a estrutura do polímero na Figura 6.

Figura 6. Representação esquemática da estrutura do Ioneno



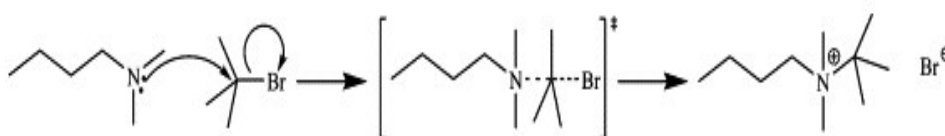
Fonte: Lukisc e Hibra-Lee (2017) – adaptado

As letras x e y indicam o número de metilenos que espaçam as aminas terciárias e os halogenetos. Os poliquaternários de amônio têm maior estabilidade térmica em comparação aos sais amônio quaternário de baixo peso molecular (BURMISTR et al, 2005). Os ionenos podem

ser facilmente sintetizados e uma vantagem é que sítios iônicos estão disponíveis sobre toda a cadeia molecular.

Os monômeros utilizados na síntese fornecem um controle sobre a disponibilidade de cargas, e existe uma gama de reagentes possíveis para a realização da reação de polimerização (WILLIAMS e LONG, 2009). O esquema da reação de polimerização é mostrado na Figura 7.

Figura 7. Esquema da reação de polimerização



Fonte: Williams e Long (2009)

Embora haja uma grande quantidade de reagentes disponíveis para a síntese dos ionenos, a produção e as propriedades desses materiais são pouco documentadas (WILLIAMS *et al*, 2010), e a determinação do peso molecular torna-se um desafio e geralmente é obtida a partir de resultados de viscosidade, cromatografia e Ressonância Magnética Nuclear (IKEDA, 2002; WILLIAMS e LONG, 2009).

Revisão da Literatura

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Remoção de componentes do petróleo em meio aquoso

Existem alguns métodos capazes de reter poluentes orgânicos. Um deles é a separação por membranas. A membrana é formada por poros de diferentes tamanhos com filtragem específica e esse processo é baseado no uso de pressão hidrostática para reter sólido e solutos com alto peso molecular, permitindo a passagem de água e substâncias de baixo peso molecular. A filtração pode ser classificada em ultrafiltração, microfiltração, osmose reversa, e osmose direta (RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al*, 2017). Uma das vantagens do tratamento de efluentes por separação de membrana é que diversos materiais podem ser usados para a síntese da mesma (XIE *et al*, 2014; RAJESHA *et al*, 2017; ZAMBIANCHI *et al*, 2017). A principal desvantagem do método é a incrustação, que ocorre quando há um acúmulo de impurezas da superfície ou nos poros das membranas que resulta na perda permanente da filtração da membrana ((GOH *et al*, 2016; WANG *et al*, 2017).

O processo de oxidação química se baseia na conversão de contaminantes em substâncias não tóxicas ou com uma toxicidade mais baixa. Os agentes oxidantes mais utilizados são peróxido de hidrogênio e o ozônio (SHI *et al*, 2017). Entretanto, é necessário o monitoramento desta técnica, pois pode gerar produtos tóxicos, além de ter um alto custo de operação (SANTOS e BOAVENTURA, 2016). Os processos de oxidação avançados (POAS) também se baseiam na oxidação química dos contaminantes, e sua principal vantagem é a mineralização total dos contaminantes produzindo dióxido de carbono e água, e sua desvantagem também está relacionada com custo elevado (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017).

Existe ainda uma técnica com custo relativamente baixo, a biorremediação (ALI *et al*, 2009). Esta técnica se baseia na degradação dos contaminantes orgânicos a partir de microorganismo. Os fungos e as bactérias são naturalmente espécies recicladoras que convertem substâncias tóxicas em compostos menos tóxicos (RAJ *et al*, 2014). Entretanto, a eficiência desta técnica depende do ambiente e o tempo de degradação é demorado (YOO *et al*, 2017).

Dentre estas técnicas, a adsorção vem ganhando destaque por ser de baixo custo (COSTA *et al*, 2014) e utilizar materiais alternativos, podendo usar materiais que não são interessantes para a indústria e, muitas vezes, são descartados, como por exemplo, materiais lignocelulósicos, como restos de madeira e bagaços (GISI *et al*, 2016). Outra grande vantagem da adsorção é a regeneração dos adsorventes (SOTO *et al*, 2011, HUSSIN *et al*, 2016).

3.2 Adsorventes sólidos para a remoção de compostos orgânicos

O carvão ativado possui uma grande área superficial e é amplamente utilizado como adsorvente, entretanto possui um custo econômico alto (OLESZECZUK *et al*, 2017). Esse adsorvente pode ser obtido a partir de ramos de árvore (POPA e VISA, 2017), a partir de bagaço da cana-de-açúcar (MUKHERJEREE *et al*, 2007), de resto de madeira de lojas de móveis e comercialmente (WENDIMU *et al*, 2017).

As zeólitas também são ótimos adsorventes de hidrocarbonetos (PHAM e LOBO, 2016). Zeólitas são materiais cristalinos inorgânicos contendo poros e canais de dimensões moleculares (LOPES *et al*, 2017). As zeólitas sintéticas possuem um maior grau de pureza em comparação com as naturais e podem conter diferentes tamanhos de poros de acordo com a necessidade da aplicação (BORBOLATTO *et al* 2017). Esses materiais podem ser obtidos por síntese hidrotérmica ou ainda a partir de argilas (CUNDY e COX, 2005; ABDULLAHI *et al*, 2017).

Outros materiais com ótimas capacidades adsorventes são os lignocelulósicos, que podem ser obtidos pelo descarte de processos industriais (LAKSHMI *et al*, 2009). São compostos principalmente por lignina e celulose e uma das vantagens na utilização desses materiais é o baixo custo (MERITZKY e CIRELLI, 2010). Materiais como algodão e coco pertencem a esse grupo e os mesmos podem sofrer modificação para aumentar sua capacidade adsorvente (MANNA *et al*, 2017).

As argilas possuem inúmeras vantagens, pois constituem material de baixo custo e abundante, apresentam uma elevada área superficial e uma ótima capacidade adsorvente e podem ainda ter sua capacidade de adsorção melhorada através de modificação química. A eficácia do processo de adsorção depende fundamentalmente da capacidade de adsorção do material e o adsorvente também determina o valor econômico do processo (ANGEVOLA *et al*, 2011, MITTAL *et al*, 2016). As argilas detêm boas capacidades de adsorção e baixo valor agregado.

3.3 Argilas Modificadas como adsorventes para compostos orgânicos

Argilas organofílicas, também conhecida como organoclay, são materiais sintetizados a partir da intercalação de argilas e cátions orgânicos. A via de síntese mais utilizada é troca de cátions (ZHAO *et al*, 2017). Dentre os diversos tipos de argilas a montmorilonita se destaca e é mais amplamente usada devido a sua alta área superficial e elevada capacidade de troca catiônica e dentre os agentes modificadores mais usados estão os sais quaternário de amônio (HE *et al*, 2014)

A modificação química das argilas pode aumentar seu espaçamento basal, aumentando sua capacidade adsorvente. Pode também diminuir a área superficial e sua estabilidade térmica devido a inserção de moléculas orgânicas em sua estrutura. Entretanto, mesmo com essas desvantagens na alteração de suas propriedades, a modificação química das argilas atribui uma melhor afinidade por compostos orgânicos, possibilitando sua aplicação na remediação ambiental no tratamento de efluentes orgânicos.

Na busca de sintetizar uma organoclay com alta capacidade adsorvente, diversos trabalhos são reportados na literatura (Tabela 2). Os trabalhos encontrados usam os sais quaternários de amônio como agente modificador. Entretanto, não foram encontrados trabalhos com argila modificada com poliquaternário de amônio (ioneno) para a adsorção de petróleo e seus derivados.

Logo, o objetivo deste trabalho é sintetizar uma organoclay utilizando um ioneno. Pois, os mesmos possuem uma cadeia polimérica maior e apresenta uma melhor estabilidade térmica em relação aos quaternários de amônio, sugerindo que as os nanocompósitos formados por argila-ioneno serão mais eficazes no processo de remoção de petróleo e seus derivados.

Tabela 2.Revisão de Literatura

Argila	Quaternário de Amônio	Adsorvente	Resultados	Referência
Esmectita	Cloreto de tri-metil-hexa-decil-amônio	Fenol	> 70% de Remoção	Cavalcanti et al (2010)
Montmorilonita	Brometo de tetradeciltrimetilamônio	p- nitrofenol	~ 45mg/g de quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente	Park et al (2011)
Esmectita	Cloreto de hexadeciltrimetilamônio	BTEX e Fenol	70%-90% de remoção	Carvalho <i>et al</i> (2012)
Montmorilonita	Cetiltrimetilamônio	Tolueno	58,63 mg/g de quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente	Fatimah e Huda (2013)
Montmorilonita	Dibrometos de hexametil bispirídínio	fenol	70% de remoção	Luo <i>et al</i> (2013)

Bentonita	Benzilhexadecildimetilamônio, Dimetildioctadetilamônio e benzilestearildimetilamônio	Fenol	0,92 mmol/g de quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente	Nguyen <i>et al</i> (2013)
Bentonita	Cloreto de alquil dimetil benzilamônio	Gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificantes	> 90% de Remoção	Mota <i>et al</i> (2014)
Montmorilonita	brometo de dodeciltrimetilamônio e brometo de cetiltrimetilamônio	Clorofenóis	458,2 mg/g e 585,8 mg/g de quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente	Zhang <i>et al</i> (2015)
Montmorilonita	hexadeciltrimetilamônio Brometo e brometo de tetrametilamônio	Metil terciário-butil éter (MTBE),	100% de remoção	Abbas <i>et al</i> (2016)
Esmectita	Brometo de cetiltrimetilamônio	Petróleo	> 90% de Remoção	Lira <i>et al</i> (2017)

Fonte: Próprio autor

Objetivos

4. OBJETIVOS

4.1. Geral

Avaliar a potencialidade de nanocompósitos formados a partir de uma argila maranhense quimicamente modificadas com poli-quaternário de amônio a serem usados como adsorventes para a remoção de petróleo e seus derivados.

4.2. Específicos

- ✓ Sintetizar o polímero (Ioneno) a partir da reação entre as aminas terciárias escolhidas, utilizando como monômero um dibromoalcano de cadeia linear;
- ✓ Caracterizar físico-quimicamente o polímero obtido;
- ✓ Modificar as argilas a partir de reações de interesse com o polímero sintetizado;
- ✓ Caracterizar o nanocompósito Argila-Ioneno por infravermelho, DRX, TG, BET, MEV e inchamento de Foster;
- ✓ Aplicar os nanocompósitos na remoção dos contaminantes derivados do petróleo;
- ✓ Comparar a potencialidade de remoção das argilas *in natura* e modificada frente aos contaminantes derivados do petróleo

Parte Experimental

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Reagentes utilizados

Na Tabela 3 estão dispostos os reagentes utilizados na pesquisa.

Tabela 3.Relação dos reagentes utilizados

Reagentes utilizados	Procedência	Grau de pureza
Ácido sulfúrico	Isofar	PA
Cloreto de amônio	Isofar	PA
Cloreto de bário	Isofar	PA
Cloreto de magnésio	Isofar	PA
Cloreto de sódio	Isofar	PA
EDTA	Isofar	PA
Hidróxido de amônio	Isofar	PA
1,6-dibromohexano	Aldrich	96%
N,N,N',N'tetrametiletlenodiamina	Merck	≥ 99%

Fonte: Próprio autor

5.2. Identificação das amostras

A argila estudada é oriunda do município de Presidente Dutra-MA. As seguintes denominações serão empregadas, para efeito didático: *A1* para a argila *in natura*, *A2* para a argila ácida, *A3* para argila sódica, *A4* para a argila ácida modificada e *A5* para a argila sódica modificada.

5.3. Preparação das Amostras

A argila foi separada de restos de matéria orgânica, como palha, pedras e folhas. Posteriormente, a mesma passou por um processo de lavagem com água destilada, e o material foi passado por uma peneira de 75 µm para a retirada de impurezas menores. Logo após, a suspensão de argila foi colocada em repouso por 24 h. Após esse período o sobrenadante foi descartado, e o sólido levado à estufa por 24 h, a 110°C. A argila seca foi pulverizada e

peneirada em uma faixa de 25 a 75 μm , e o material obtido (A1) foi utilizado para as modificações e caracterizações.

5.3.1. Tratamento Ácido

O tratamento ácido tem como objetivo aumentar a área superficial das argilas e dissolver algumas impurezas (KOMADEL, 2016). Para a ativação ácida, pesou-se 50 g da argila A1 em um balão de fundo chato e acrescentou-se 500 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 3mol.L^{-1} . A mostra foi colocada sob agitação constante utilizando um banho de óleo em um sistema de refluxo montado no rota evaporador por 6 horas, em uma temperatura de 90°C . Após esse período, o material foi deixado em repouso por algumas horas para ocorrer o processo de decantação. Posteriormente, o sobrenadante foi descartado, e a amostra de argila foi lavada com água destilada e filtrada a vácuo até que a condutividade da amostra ficasse próxima da água de lavagem. Em seguida, a amostra foi colocada para secar na estufa por 24 horas, a uma temperatura 105°C . Passado esse tempo o material foi macerado e peneirado em uma granulometria de $75\ \mu\text{m}$ (A2), para posterior caracterização e modificação.

5.3.2. Tratamento Sódico

O tratamento sódico tem como objetivo substituir os cátions trocáveis existentes nas lamelas da argila pelo sódio, pois este tem melhor afinidade com água e é um cátion pequeno, o que facilita o processo de modificação. Para o tratamento sódico pesou-se 50 g de A1 em um béquer e misturou-se com 500 mL da solução de cloreto de sódio (NaCl) 3mol.L^{-1} . A mistura foi colocada em agitação constante em um agitador mecânico por 24 horas, a temperatura ambiente de 28°C . Após o período de contato a mistura foi colocada em repouso por algumas horas para ocorrer o processo de decantação, após o qual o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado com água destilada até que a quantidade de cloreto não fosse determinada. Este material será daqui em diante designado por A3. A presença de cloreto na amostra foi determinada gotejando uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) $0,1\ \text{mol.L}^{-1}$ na água de lavagem.

5.4. Determinação da capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) de argilas determina a quantidade de cátions trocáveis presentes nas argilas. O método usado para determinar a CTC foi descrito por Mehlich (1948). A 1g de argila A1 adicionou-se 40 mL da solução tampão 1:1 de trietanolamina (TEA)

0,338 mol.L⁻¹ e cloreto de bário (BaCl₂) 1 mol.L⁻¹. Após agitação constante por 16 horas a uma velocidade de 170 rpm, a solução foi transferida para um tubo de ensaio e colocada na centrífuga a uma velocidade de 3000 rpm por 15 minutos. Após descarte do sobrenadante, adicionou-se 40 mL de água deionizada no tubo, e a amostra foi levada novamente para a centrífuga por mais 10 min. Em seguida, adicionou-se 20 mL da solução de MgSO₄.7H₂O 0,025 mol.L⁻¹ e após agitação constante a 170 rpm por 2 horas, a amostra foi novamente centrifugada, e o sobrenadante (extrato final) foi transferido para um frasco fechado e a argila foi descartada. Em seguida, em um erlemeyer, misturou-se 5 mL do extrato final com 0,5 mL da solução tampão NH₄OH/NH₄Cl, pH= 10, e acrescentou-se 2 gotas do indicador negro de eriocromo T. A solução foi titulada com Na₂EDTA 0,01 mol.L⁻¹ até o ponto de viragem (cor violeta par azul marinho). A mesma solução de Na₂EDTA 0,01 mol.L⁻¹ foi usada para titular o branco. A solução usada como branco foi feita misturando 5 mL da solução de MgSO₄.7H₂O 0,025 mol.L⁻¹ com 0,5 mL da solução tampão NH₄OH/NH₄Cl, pH= 10, e 2 gotas do indicador negro de eriocromo T. Para o cálculo da CTC em meq/100g de argila usou-se a equação abaixo:

$$CTC = 8 (V_b - V_a) \quad \text{Equação 1}$$

Onde V_b é o volume gasto na titulação do branco e V_a é o volume gasto na titulação da amostra (extrato final). Multiplica-se por 8, pois foram tomados 5 mL do extrato final para a titulação, sendo que inicialmente foram usados 40 mL solução tampão 1:1 de trietanolamina (TEA) 0,338 mol.L⁻¹ e cloreto de bário (BaCl₂) 1 mol.L⁻¹. O mesmo procedimento foi usado para calcular a CTC das argilas A2 e A3.

5.5. Síntese e caracterização do Ioneno

O ioneno usado na presente pesquisa foi sintetizado a partir da reação entre N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina (TMEDA), uma diamina terciária, e 1,6-dibromohexano (1,6-DBH). Na preparação do poliquaternário usou-se uma razão de 0,05 Mol. Primeiramente, a diamina foi colocada em agitação com 70 mL de N,N-dimetilformamida (DMF), e posteriormente acrescentou-se o 1,6-DBH. A mistura permaneceu sob agitação constante por 168 h. Após esse período o polímero foi lavado com acetona e filtrado em um funil sinterizado, em seguida o polímero foi levado para uma estufa a vácuo por 48 h (COSTA, 2005).

5.5.1. Determinação do peso Molecular do Ioneno

Determinou-se o peso molecular do 2,6-Ioneno a partir da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio da marca Bruker, modelo DRX400 com frequência de 400 MHz, o polímero foi solubilizado em água deuterada para se fazer a leitura no equipamento. Primeiramente, para a determinação do peso molecular do polímero foi calculado o grau de polimerização a partir da equação 2.

$$\bar{X}_n = A_{N^+(CH_3)_2} / A_{N(CH_3)_2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, $A_{N^+(CH_3)_2}$ é a área do pico referente aos grupos quaternário de amônio que se repetem na cadeia; a $A_{N(CH_3)_2}$ é a área referente aos terminais de cadeia. A partir do grau de polimerização determinou-se o massa molar do polímero, usando a equação 3.

$$\bar{M}_n = \bar{X}_n \cdot PM \quad \text{Equação 3}$$

Onde, \bar{X}_n é o grau de polimerização e PM é o peso molecular do monômero, ou seja, a unidade repetitiva.

5.6. Preparo dos Nanocompósitos

A preparação da argila organofílica foi baseada no método usado por Luo *et al* (2015) e ocorreu da seguinte forma: preparou-se uma suspensão de 13 g de A3 com 250 mL de água deionizada sob agitação constante, na temperatura de 60 °C, por três minutos. Posteriormente, acrescentou-se uma solução de 100 mL do polímero. A mistura foi deixada em agitação por 3 h, lavada com água deionizada, filtrada a vácuo e o sólido foi levado para a estufa a 60°C por 24 horas. A massa de polímero utilizada foi de acordo com a CTC da argila, usando-se a argila com 50% da CTC. O mesmo procedimento foi realizado para a modificação da A2. Pelo procedimento descrito, foram obtidas as argilas A4 e A5.

A massa do ioneno necessária para o processo de modificação foi calculada a partir da Equação 4.

$$m_{poli} = m_a \cdot CTC \cdot f \cdot MM_{poli} \quad \text{Equação 4}$$

Onde, m_{poli} representa a massa em gramas do ioneno a ser utilizada na modificação da argila, m_a representa a massa em gramas da argila a ser modificada, CTC representa a Capacidade de Troca de Cátions da argila, f é o fator correspondente à CTC (0.5) e MM_{poli} representa a massa molecular do polímero em $gmol^{-1}$.

5.7. Caracterização da argila *in natura* e do nanocompósito

As argilas *in natura*, ácida, sódica e modificadas com o Ioneno (nanocompósito) foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram determinados, também, diâmetro dos poros, a área superficial específica e o inchamento de Foster em diferentes meios.

5.7.1. Difração de Raios- X

A técnica difração de raios-X permite determinar a organização dos átomos nos compostos sólidos, além de determinar os comprimentos e ângulos de ligação (ATINKS, JONES, 2001). Para esta análise usou-se um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert Pro, com radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), com varredura de 2θ percorrido de 5 a 80°. A partir dos resultados obtidos pelos difratogramas foi possível obter a distância basal das amostras usando a equação de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Equação 5}$$

Onde: d é a distância basal; θ é o ângulo de difração; λ é comprimento de onda do feixe de raios- x e n é o número inteiro.

5.7.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A técnica da pastilha (disco prensado), que usa brometo de potássio seco e pulverizado, foi empregada para obter os espectros de infravermelho do ioneno e das amostras de argila *in natura* e modificadas. Misturou-se uma pequena quantidade da argila com brometo de potássio seco e pulverizado. A mistura foi prensada em moldes específicos, sob pressão de 80-100 kPsi até formar um disco transparente e em seguida colocado no espectrômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21, para obtenção do espectro de absorção na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

5.7.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das amostras antes e após o processo de modificação foi obtida em microscópio eletrônico de varredura da marca PHENON, modelo PRO-X, com condições de

análise de voltagem de aceleração de elétrons igual a 15 KV e ampliação de 5000 vezes. As amostras foram fixadas em porta amostra com fita adesiva de carbono e metalizadas com ouro para condução de elétrons e para evitar acúmulo de cargas e consequente destruição das amostras.

5.7.4. Análise Térmica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica (TG) informa as alterações de massa em função da temperatura em uma atmosfera inerte controlada e oxidativa (FITARONI *et al*, 2015). Para esta análise usou-se um aparelho da TA Instruments modelo SDT Q600, empregando-se uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 30 até 850°C usando uma vazão de ar sintético de $25 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

5.7.5. Área Superficial

A área superficial e diâmetro dos poros das argilas *in natura* e modificada foram avaliadas através do método usado Brauner-Emmet-Teller (BET), que consiste em calcular a área superficial da amostra usando isotermas de adsorção de um gás (BRAUNER *et al*, 1938). Para esta análise utilizou-se a adsorção do gás nitrogênio e as amostras foram desgaseificadas por 4 h a 77,3 K utilizando um equipamento da marca Quantachrome Instruments NOVA 4200.

5.7.6. Inchamento de Foster

O teste de inchamento foi utilizado para verificar a afinidade do material por determinados solventes. Neste trabalho o ensaio de inchamento foi baseado na metodologia proposta por Diaz (1994), através da modificação do procedimento idealizado por Foster (1953), que consistiu em adicionar lentamente e sem agitação em uma proveta de 100 mL, 1,0 g de amostra (argila *in natura* ou modificada) a 50 mL de solvente. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 h. Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 min, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 h de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação). Os solventes testados foram gasolina comercial, tolueno P.A e etanol.

5.8. Preparo e Avaliação da estabilidade das Emulsões

As emulsões utilizadas foram do tipo óleo em água (O/A), elas foram preparadas usando uma solução de 40% de etanol em água (100 mL) e petróleo. As concentrações foram determinadas através das leituras feitas em um turbidímetro da marca tecnopon- modelo T-100. Para a construção de uma curva de calibração, as concentrações usadas foram 1; 1,3; 2; 3,3 e 4 $\mu\text{L.mL}^{-1}$ das emulsões. A fim de verificar a estabilidade das emulsões, estas foram monitoradas através de leituras no turbidímetro, por um período de 24 h.

5.9. Teste de Adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em batelada em duas etapas. Na primeira avaliou-se o melhor tempo para a aplicação dos testes de adsorção mantendo fixo as massas dos adsorventes e a concentração do adsorvato. Na segunda etapa, variou-se as massas dos adsorventes em tempo e concentração da emulsão fixos.

5.9.1. Cinética de Adsorção

Nesta etapa, variou-se o tempo em 5, 15, 30,45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 min com 30 mg dos adsorventes em contato com 25 mL da emulsão com concentração de 3 μL . Após cada intervalo de tempo, as amostras foram centrifugadas por 15 min a 1200 rpm e a quantidade adsorvida foi avaliada através da leitura do sobrenadante no turbidímetro.

5.9.2. Variação da Massa de Adsorvente

Para este teste, variou-se a massa dos adsorventes em 10, 20, 30 e 50 mg em contato com 25 mL da emulsão com concentração de 3 $\mu\text{L.mL}^{-1}$ por 480 min. Após esse período as amostras foram centrifugadas por 15 min a 1200 rpm e o sobrenadante teve sua concentração avaliada através da leitura no turbidímetro.

5.9.3. Determinação da quantidade Adsorvida (Q_e)

As concentrações das emulsões foram determinadas a partir da Equação 6, obtida da curva de calibração.

$$C = \frac{NTU+32,9305}{255,01313} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: C é Concentração em $\mu\text{L.mL}^{-1}$; NTU é valor obtido da leitura no turbidímetro.

Para o cálculo da quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente no estudo cinético utilizou-se a equação 7

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 7}$$

Onde Q_e é a quantidade adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_i é a concentração inicial de petróleo, C_f é a concentração de petróleo após a adsorção, V é o volume dado em mL e m é a massa de adsorvente utilizada. A concentração em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ foi obtida através da densidade do petróleo ($d=0,918 \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)

Para o cálculo do percentual removida usou-se a Equação 8.

$$\%R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde, C_i é a concentração antes do teste de adsorção e C_f é a concentração após a adsorção.

5.9.4. Modelagem Cinética

Foram aplicados os modelos de pseudo primeira, segunda ordem e intrapartícula aos resultados experimentais. Para o modelo de pseudo primeira ordem usou-se a Equação 9.

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equação 9}$$

Onde, q_e e qt são quantidade adsorvidas do equilíbrio e no tempo (t), obtidos no estudo cinético e k_1 é a constante de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}).

Para o modelo de pseudo segunda ordem usou-se a Equação 10.

$$\frac{1}{(q_e - qt)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 10}$$

Onde, q_e e qt são quantidade adsorvidas do equilíbrio e no tempo (t), obtidos no estudo cinético e k_2 é a constante de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Para o modelo de intrapartícula usou-se a Equação 11.

$$qt = Kd \cdot t^{0.5} + C \quad \text{Equação 11}$$

Onde, qt indica a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) em tempo t (min); Kd é coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$); C : uma constante relacionada com a resistência à difusão ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

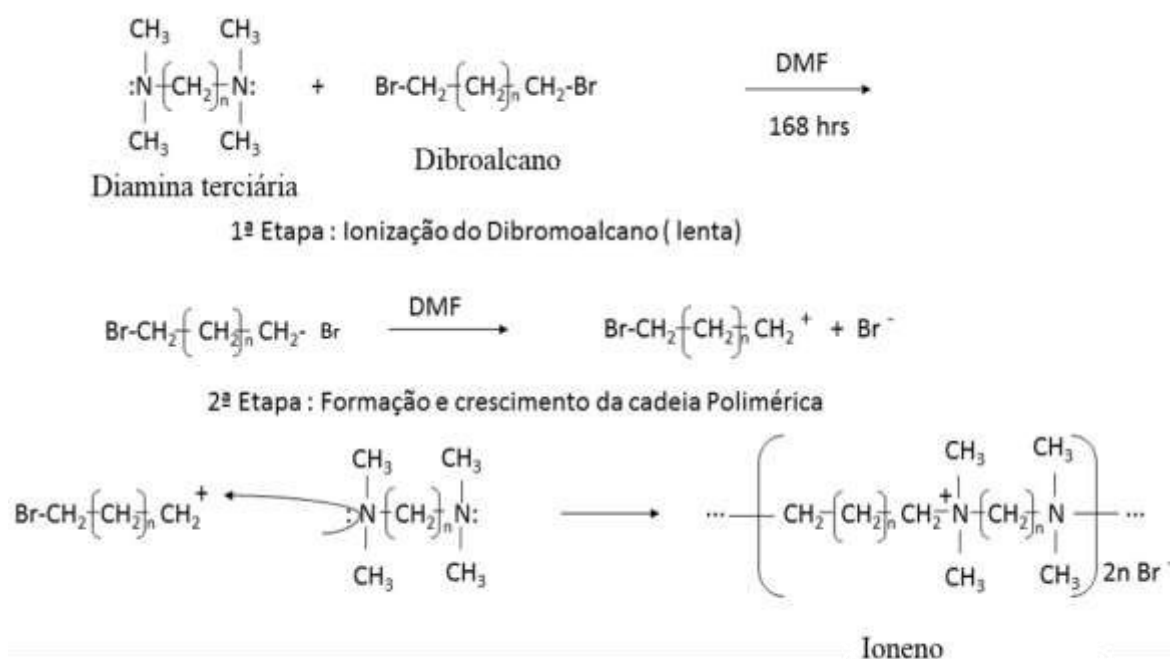
Resultados e Discussão

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Síntese e caracterização do Ioneno

A síntese do Ioneno ocorreu a partir da reação entre uma diamina terciária e um dibromoalcano com seis átomos de carbono de cadeia linear. Na reação usou-se o haleto 1,6-dibromohexano (1,6-DBH) e a diamina terciária N,N,N',N'-Tetrametiletilenodiamina (TMEDA). Ocorre a formação de um carbocátion no 1,6-DBH, devido a saída de um bromo, que é atacado por um nitrogênio presente na TMEDA. A reação envolve os mecanismos de uma reação orgânica S_N2 (COSTA, 2005; WIALLIAMS e LONG, 2009). O esquema da reação é mostrado na Figura 8.

Figura 8. Representação geral da reação da formação do 2,6-Ioneno

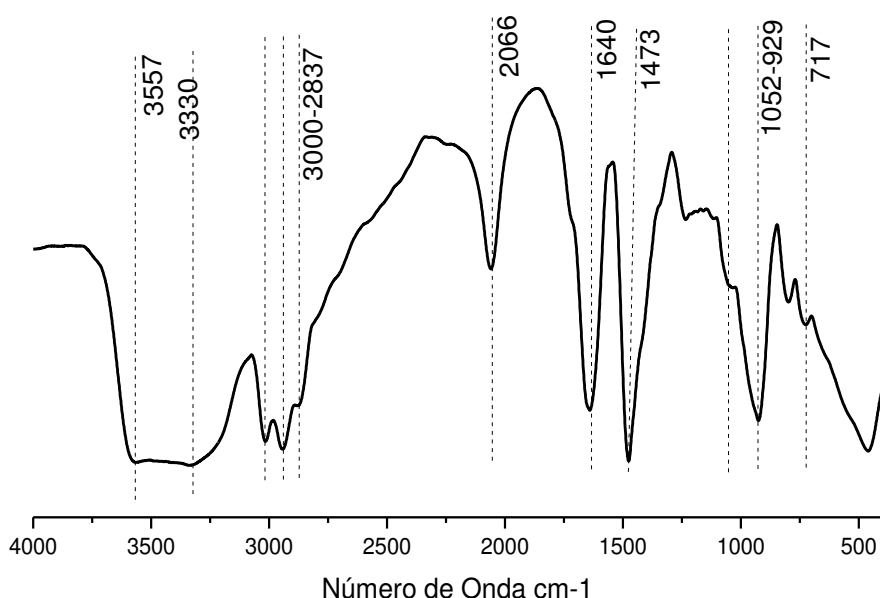


Fonte: Próprio autor

A Figura 9 apresenta o espectro de infravermelho do ioneno formado, onde é possível observar inúmeras bandas que comprovam o sucesso da síntese. As bandas em 3557 cm⁻¹ e em 2066 cm⁻¹ são atribuídas a vibração axial da hidroxila (OH) e a ligação N⁺-CH proveniente da diamina terciária, respectivamente. As ligações entre carbono e hidrogênio existentes na molécula do ioneno são confirmadas em várias bandas, em diferentes formas de estiramento, onde temos a deformação simétrica e assimétrica do grupo CH nas bandas entre 3000-2837 cm⁻¹

¹ e a deformação angular do grupo em 1473-717 cm⁻¹ (COSTA, 2005). As ligações entre os carbonos na cadeia do polímero são específicas dos comprimentos de onda em 1052-929 cm⁻¹. A presença de água na molécula orgânica é atribuída à banda em 1646 cm⁻¹, já a banda 3330 cm⁻¹, é referente atribuída a ligações N-H presentes na amina (SEIBL *et al*, 1989). Portanto, o espectro de infravermelho mostra que de fato ocorreu a reação entre a diamina e o dibroalcano, formando o ioneno.

Figura 9. Espectroscopia de Infravermelho do 2,6 Ioneno

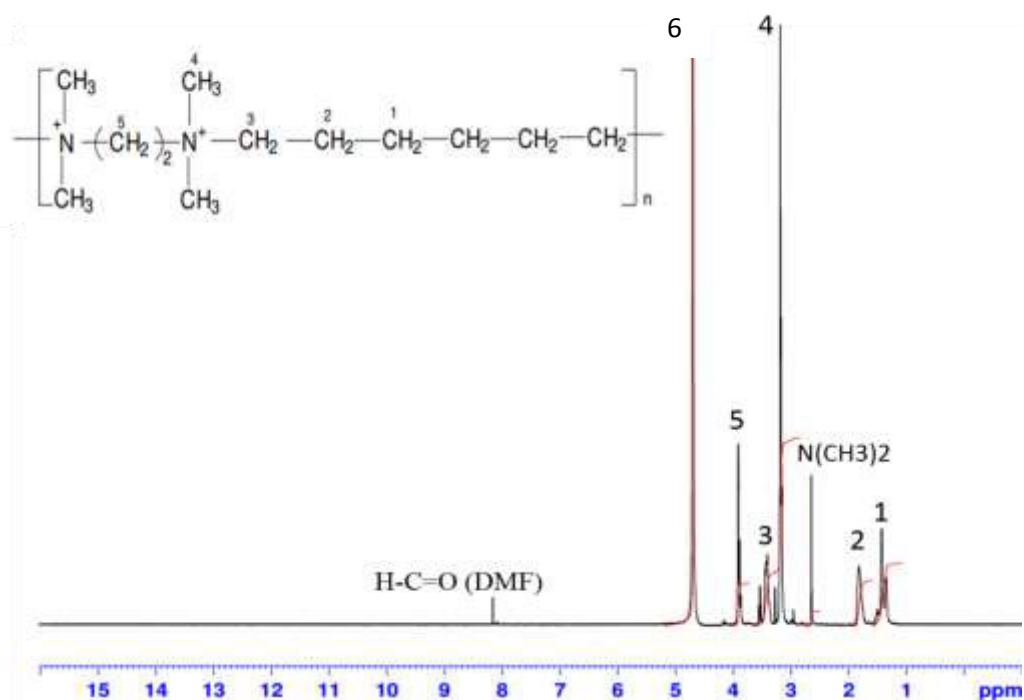


Fonte: Próprio autor

6.1.1. Espectro de Ressonância magnética Nuclear de Hidrogênio

E o para a determinação do peso molecular usou-se a técnica de RMN de ¹H do estado sólido para o Ioneno ilustrado na Figura 10. O monômero possui cadeia formada por hidrogênio, carbono, nitrogênio e bromo como podemos observar na Figura 10, e seu peso molecular é de 360 g.Mol⁻¹.

Figura 10. Espectroscopia de RMN de ^1H para o 2,6-Ioneno



Fonte: Próprio autor

Os deslocamentos químicos e as áreas dos picos são identificados pela análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio são mostrados na Tabela 4, que mostra também as áreas dos picos, a partir das quais foi possível determinar o grau de polimerização, o qual indica a quantidade de vezes que o monômero se repete na cadeia polimérica. O pico 6 é referente a presença de água na estrutura polimérica (COSTA, 2005).

Tabela 4. Deslocamentos químicos dos Hidrogênios

Tipo de sinal	Deslocamento químico σ (ppm)	Área dos picos	Referência
1	1,4	6,40	Hidrogênios do carbono 1
2	2,8	4,65	Hidrogênios do carbono 2
3	3,4	4,36	Hidrogênios do carbono 3
4	3,2	19,18	Hidrogênios do carbono 4
5	3,9	63,98	Hidrogênios do carbono 5
N(CH ₃) ₂	2,6	1,43	Terminais de cadeia

Fonte: Próprio autor

Os valores das áreas utilizadas no cálculo do grau de polimerização foram referentes aos hidrogênios ligados ao grupo N⁺-CH identificados no pico 4 e o valor da área dos terminais de cadeia (N(CH₃)₂). O grau de polimerização obtido a partir da Equação 4, foi de 13,41. A partir deste resultado e do peso molecular do monômero, determinou-se o peso molecular do polímero, usando a Equação 5. O resultado encontrado foi 4680 g.Mol⁻¹, semelhante ao obtido por Costa (2005).

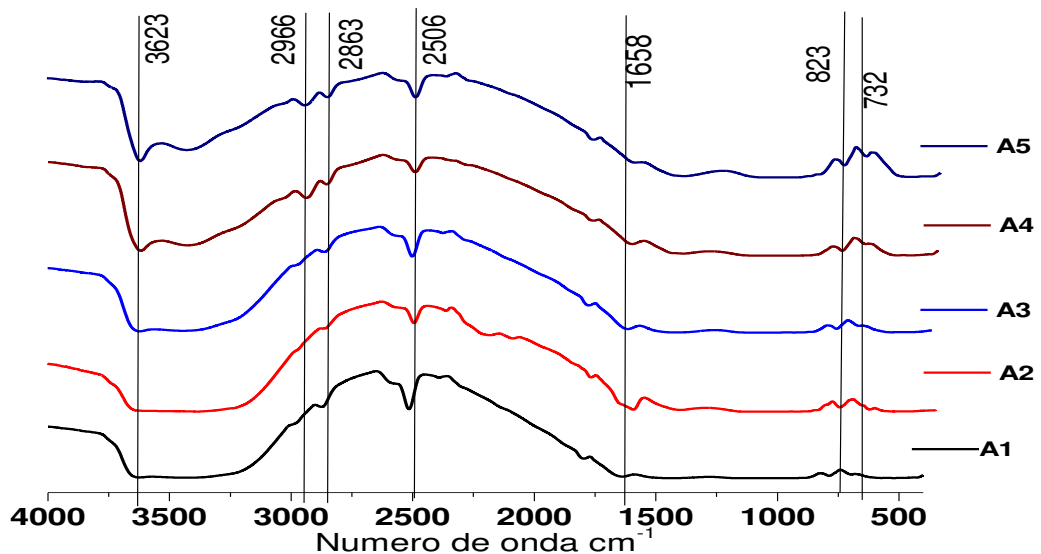
Existem outros dos métodos de determinação para a determinação do peso molecular dos ionenos é a viscosidade e dispersão de luz, entretanto essa análise envolve preparação de amostra meticulosa (WILLIAMS e LONG, 2009). E a determinação por RMN de H¹ é um método simples e viável, outros trabalhos também usaram a técnica de Ressonância Magnética para determinar o peso molecular de polímeros (IKEDA *et al*, 2002; COSTA, 2005; WU *et al*, 2014;)

6.2 Caracterização da argila *in natura* e nanocompósitos

6.2.1 Espectroscopia de Infravermelho das Argilas e Nanocompósitos

A partir dos espectros de infravermelho (Figura 11), é possível observar que não há mudanças significativas nos espectros das amostras *in natura* (A1), tratadas (A2 e A3) e após o processo de modificação química (A4 e A5). Os resultados exibiram vibrações em 3623 cm⁻¹ referentes a OH (hidróxi) presentes na estrutura das amostras. E a presença de água adsorvida na estrutura é confirmada em 1658 cm⁻¹ (PARK *et al*, 2011). As deformações do grupo Al-OH presentes nas camadas octaédricas foram identificadas em 823 cm⁻¹. A presença do grupo Si-O é observada na faixa entre 732-657 cm⁻¹ presentes na camada tetraédrica (ANIRUDHANT e RAMACHANDRAN, 2015, MOTA, RODRIGUES e MACHADO, 2014; NGUYEN *et al*, 2013). Esses grupos são característicos dos argilominerais e permanecem após o processo de modificação química. Nos espectros da argila *in natura*, ácida e sódica há uma leve intensidade das bandas 2966 e 2863 cm⁻¹, que ocorre devido a presença de matéria orgânica nas amostras.

Figura 11.Espectro de infravermelho das argilas A1 (argila in natura), A2 (argila ácida), A3 (argila sódica), A4 (ácida modificada) e A5 (sódica modificada).



Fonte: Próprio autor

Os espectros de infravermelho das argilas modificadas mostram o aparecimento das bandas intensas entre 2900 -2800 cm^{-1} , características das deformações simétricas e assimétricas de CH_2 e CH_3 provenientes do polímero (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015, GHAVAMI, 2017). Essas bandas confirmam que cátions inorgânicos foram substituídos pelos cátions orgânicos. O resumo dos grupos encontrados nas amostras está disposto na Tabela 5.

Tabela 5.Resumo dos grupos presentes nas amostras

Comprimento de Onda cm^{-1}	Atribuições	Vibrações
3623	OH	Estiramento
2999-2800	CH	Estiramentos assimétricos e simétricos
2555	CO_3^{2-}	Estiramento assimétrico
1658	H_2O	Deformação angular
823	Al-OH	Deformação angular
732	Si-O	Deformação angular

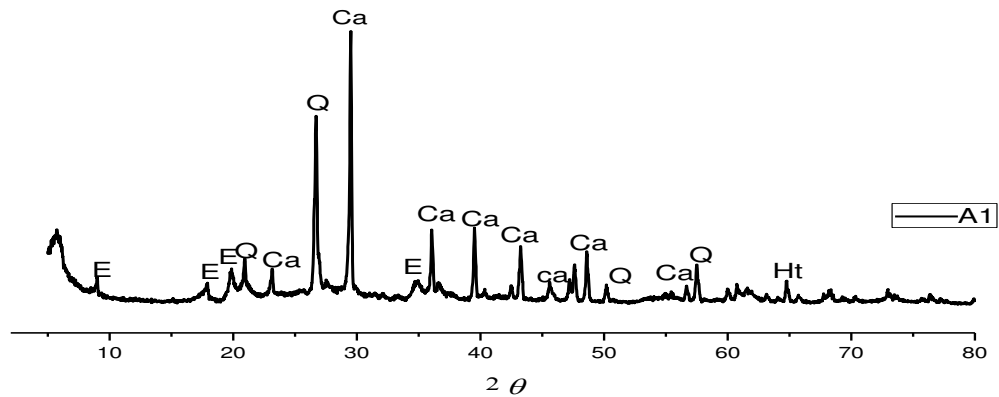
Fonte: Próprio autor

A partir dos espectros é possível observar que ocorre a diminuição na intensidade das bandas referentes a presença de água nas amostras A4 e A5, devido a hidrofobicidade dos mesmos. Há ainda uma diminuição das bandas do íon carbonato nas amostras A2 e A3, essa diminuição indica que o íon foi substituído por H_3O^+ e Na^+ , e há ainda uma menor intensidade dessas bandas nas amostras A4 e A5, devido a substituição dos íons pelas moléculas dos polímeros.

E a presença do íon carbonato é devido a presença do argilomineral calcita (CaCO_3). A banda que indica a presença desse íon diminui à medida que argila *in natura* é tratada e modificada, devido a troca desses íons pelo Hidrônio e sódio no pré-tratamento e pela modificação química com o polímero

6.2.2 Difração de Raios-X

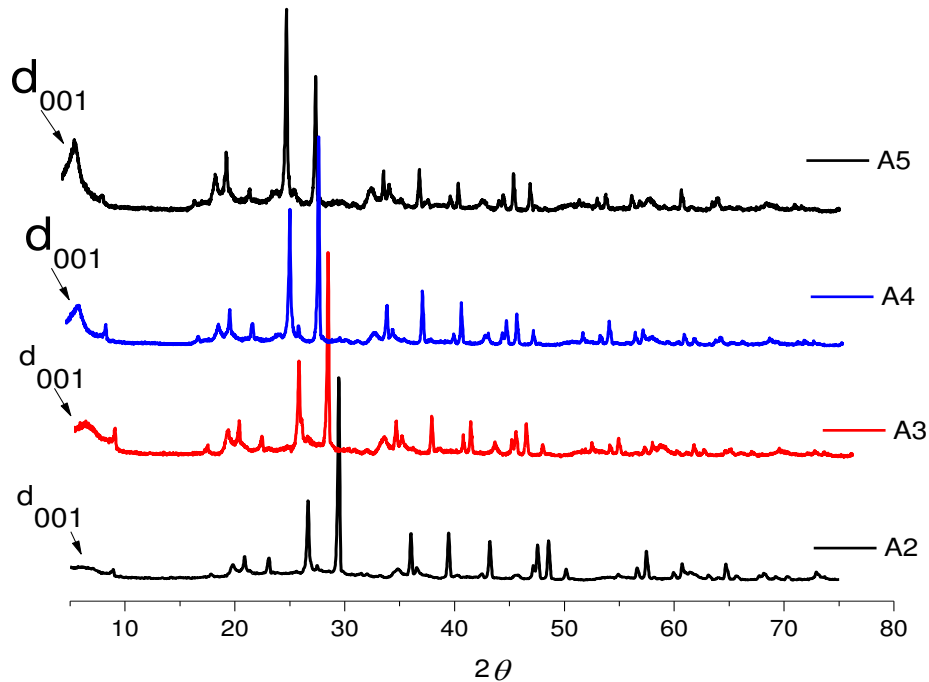
O difratograma de raios-X da amostra A1 é observado na Figura 12. O mesmo apresenta picos característicos de uma esmectita (E), indicando que a argila em estudo pertence a este grupo. Apresenta ainda picos referentes ao argilomineral calcita (Ca), indicando que o cátion predominante no espaço interlamelar é o cálcio (Ca^{+2}). Há ainda a presença dos picos referentes aos minerais de quartzo (Q) e hematita (Ht), indicando a presença de impurezas no material, entretanto há baixa intensidade nesses picos, e além disso essas impurezas não afetam o processo de modificação como mostram os resultados de DRX das amostras modificadas, esses resultados foram confirmados com as outras técnicas de caracterização de infravermelho, TG e MEV.

Figura 12. Difratoograma da argila in natura (A1)

Fonte: Próprio autor

Os difratogramas das argilas tratadas e modificadas são mostrados na Figura 13, onde é possível observar que a troca de cátions interlamelar não afeta a estrutura cristalina do material. Pois, os picos referentes aos argilominerais permanecem mesmo após o tratamento ácido, sódico e a modificação química. Ocorre apenas um descolamento dos picos, sugerindo que ocorreu o processo de troca catiônica e essa troca possibilitou o aumento da distância basal das argilas, segundo a lei de Bragg (Equação 5) o ângulo de difração e a distância basal são grandezas inversamente proporcionais, e pode-se observar na Figura 13 que ocorre um descolamento dos picos para ângulos menores. Logo, há um aumento na distância basal dos nanocompósitos formados.

Figura 13. Difratomogramas de Raios X das argilas ácida (A2), sódica (A3), ácida modificada (A4) e sódica modificada (A5).



Fonte: Próprio autor

A partir dos difratogramas de raios X é possível avaliar a distância basal da argila, calculada usando a Equação 5. Os resultados obtidos para as amostras tratadas A2 e A3 foram de 1,37 e 1,33 nm, respectivamente; já os nanocompósitos A4 e A5 possuem uma distância basal de 1,47 e 1,50 nm, respectivamente. O aumento da distância basal ocorre devido a inserção do polímero na estrutura da argila, pois o polímero possui uma cadeia longa ocupando um espaço maior na estrutura em relação aos cátions metálicos, aumentando a distância interlamelar. Esses valores sugerem ainda que o polímero está organizado em monocamadas no espaço interlamelar, como observado na Figura 3 (PARK *et al.*, 2011).

Os valores obtidos para as distâncias basais das amostras estão de acordo com os valores característicos de argilas do grupo das esmectitas, logo, esse resultado sugere que essa argila retirada do solo de Presidente Dutra, município do Maranhão é uma esmectita que possui o cálcio como cátion interlamelar predominante, o Brasil não possui reservas de esmectitas sódicas (NETO e NETO, 2009; SANTOS, 1992). Para o processo de ativação sódica pode-se utilizar sais, tais como, cloreto de sódio e carbonato de sódio, o cálcio não permite o grande inchamento da argila em água, já o sódio possibilita uma maior hidratação da argila, por isso o sódio no espaço interlamelar facilita o processo de modificação química, como observado na

série de facilidade de troca catiônica, $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ (WAEKENS, 2010, ZABBAT, 2015).

Os resultados obtidos pelo DRX corroboram com resultados de infravermelho dispostos na Figura 11, indicando que o polímero foi inserido na estrutura da argila aumentando o espaço interlamelar da argila. Na literatura há diversos trabalhos que comprovaram que a modificação química das argilas possibilita o aumento da distância basal (Park et al, 2012; FATIMAH e HUDA, 2013; NGUYEN *et al*, 2013)

6.2.3 Área Superficial e Diâmetro de Poros

Os resultados da avaliação da área superficial das amostras estão dispostos na Tabela 6. O valor obtido da área superficial da argila *in natura* (A1) é considerado baixo para uma esmectita, entretanto, há vários trabalhos na literatura que mostram resultados semelhantes para argilas do grupo das esmectitas (CARVALHO *et al*, 2012; YOUNKER e WALSH, 2015; ZHANG *et al*, 2015).

E observar ainda que o tratamento ácido possibilitou o aumento da área da superficial em relação as demais. Isso ocorre devido a ação do ácido que além de lixiviar algumas impurezas das amostras, retira o ferro e alumínio presentes nas camadas octaédricas da argila, aumentando a área superficial.

Podemos observar ainda que a área superficial das amostras modificadas diminui, devido a inserção das moléculas do polímero na estrutura argila, pois a cadeia longa do Ioneno impede a passagem do nitrogênio, diminuindo os valores na área superficial dos nanocompósitos formados. A diminuição da área superficial após a intercalação de moléculas orgânicas é mostrada na literatura (ZHANG et al, 2015; PARK et al, 2013).

Tabela 6. Avaliação da área superficial das amostras *in natura* (A1), ácida (A2), sódica (A3), ácida modificada (A4), sódica modificada.

Amostras	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro de poros (nm)
A1	28,6	7,5
A2	53,9	7,7
A3	28,8	5,3
A4	21,2	9,6
A5	18,3	11,0

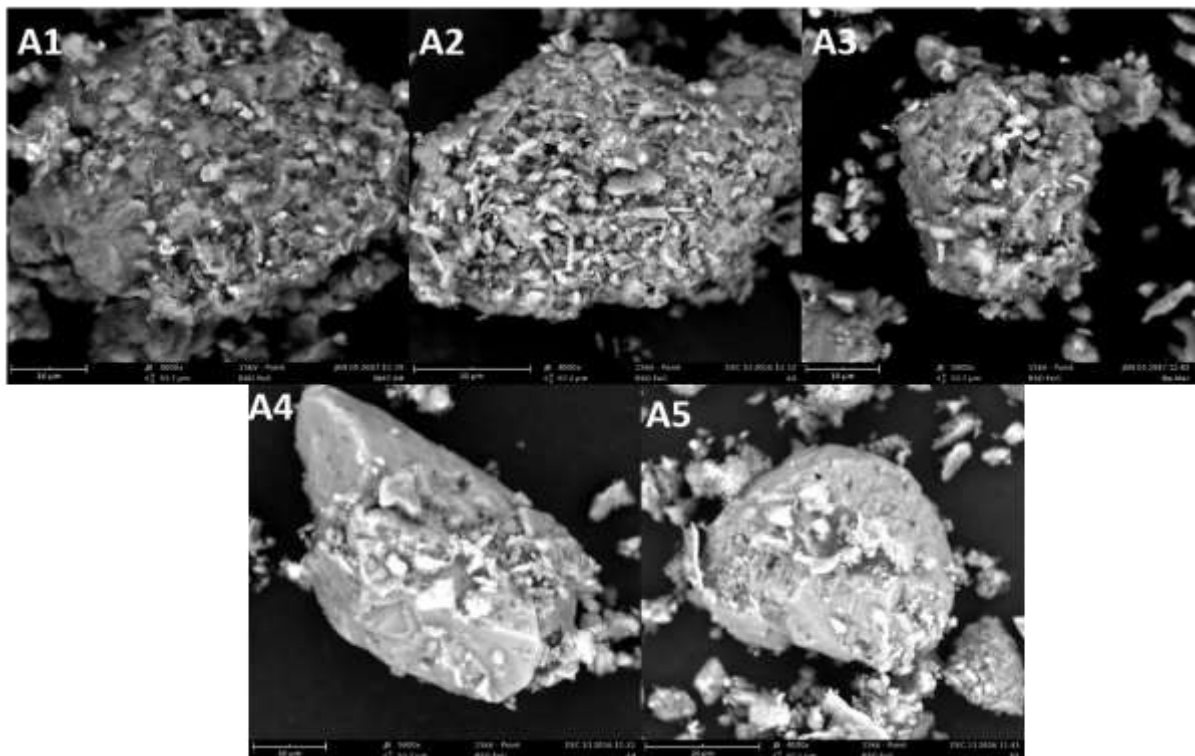
Fonte: Próprio autor

Entretanto, há um aumento no diâmetro dos poros após o processo de modificação, isso ocorre devido ao aumento da distância basal dos nanocompósitos formados, obtida pela difratograma de raios X, mostrado na Figura 13 (PARK et al, 2013; WANG et al, 2017). Podemos observar ainda que o amostra A5 possui a maior diâmetro de poros corroborando com o maior valor da distância basal obtido após a modificação química do material avaliada pelo DRX.

6.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir da microscopia de varredura mostrada na Figura 14, é possível observar que as amostras da argila *in natura* (A1), ácida (A2), sódica (A3) são bastante porosas em relação as amostras modificadas A4 (ácida modifica) e A5 (sódica modificada).

Figura 14. Micrografia das amostras das argilas *in natura* (A1), ácida (A2), sódica (A3) são bastante porosas em relação as amostras modificadas A4 (ácida modifica) e A5 (sódica modificada). Com aumento em 4000-5000X.



Fonte: Próprio autor

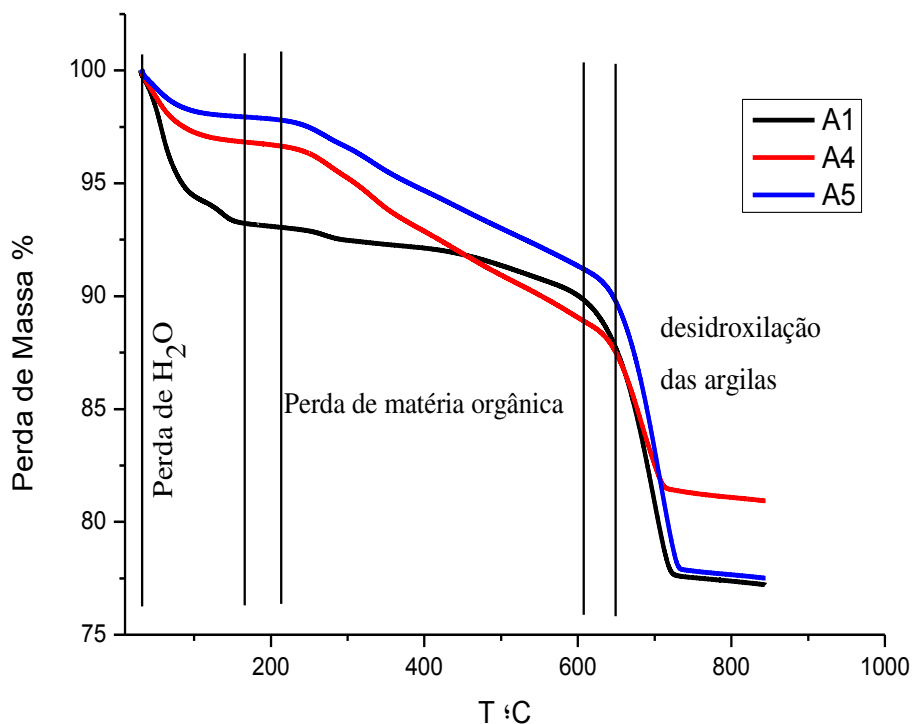
Podemos observar ainda que a superfície do material fica menos rugosa devido a intercalação do polímero na estrutura da argila, que por ter uma cadeia polimérica longa, como

observada pelo RMN, diminui a área superficial da argila (Tabela 5), deixando as amostras com uma superfície mais lisa. Entretanto, essa diminuição da área superficial, neste caso, não é um fator negativo, pois esse resultado mostra que de fato ocorreu a organofilização, pois a morfologia do material é alterada, bem como suas propriedades físico químicas confirmadas pelos resultados de infravermelho, DRX, TG e Inchamento de Foster, mostradas nas figuras 11,12, 15 e 16, respectivamente.

6.2.5 Análise Termogravimétrica

Os resultados obtidos para a análise de perda de massa em função da temperatura são mostrados na Figura 15.

Figura 15. Avaliação da perda de massa em função da temperatura



Fonte: Próprio autor

A faixa de temperatura entre 30 a 165 °C é referente a desidratação das amostras (CHENG e HEIDARI, 2017). A amostra A1 perde 7% de água. Essa perda de água é referente

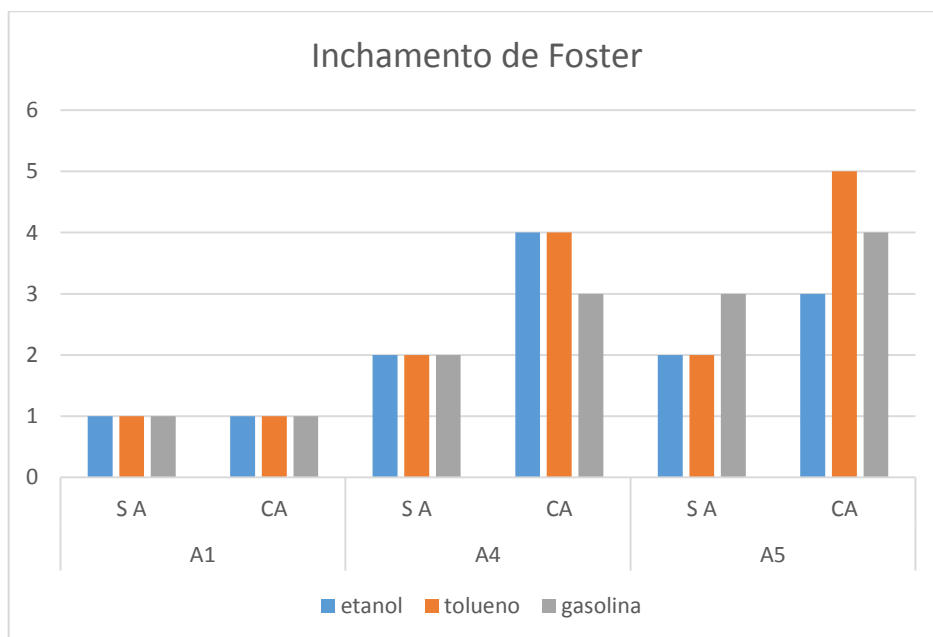
as moléculas de água que estão ao redor dos cátions inorgânicos existentes no espaço interlamelar das argilas (PARK *et al*, 2011). Já as amostras A4 e A5 perdem 4 e 3%, respectivamente, essa diferença de desidratação é atribuído a hidrofobicidade dos nanocompósitos. Esse efeito é confirmado pelos espectros de infravermelho dos nanocompósitos A4 e A5, no qual há diminuição da intensidade da banda referente a moléculas de água.

A faixa compreendida entre, aproximadamente, 200 a 630° C está relacionada a perda da matéria orgânica (MOTA *et al*, 2014), onde é possível observar que as amostras A4 e A5 apresentam uma perda de 13 e 11%, respectivamente, e a amostra A1 apresenta apenas 10% de perda. A maior porcentagem de perda dos nanocompósitos em comparação com a amostra *in natura* está relacionada a inserção do polímero entre as lamelas da argila. A intercalação do polímero na estrutura da argila a torna organofílica, por isso há maior perda de matéria orgânica e menor perda de quantidade de água (PARK *et al*, 2011).

6.2.6 Inchamento de Foster

Os resultados obtidos para a análise de Foster estão inseridos na Figura 16. É possível observar que os nanocompósitos possuem maior afinidade por solventes orgânicos.

Figura 16. Valores do inchamento de Foster para amostras *in natura* (A1), ácida modificada (A4) e sódica modificada (A5) sem agitação (SA) e com agitação (CA)



Fonte: Próprio autor

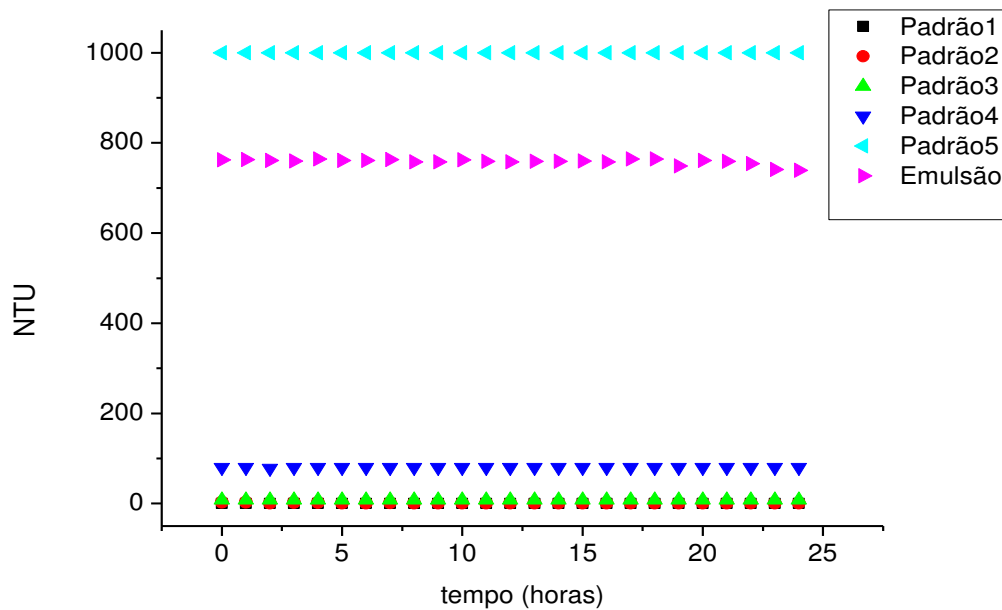
A argila *in natura* não possui afinidade pelos solventes orgânicos usados no inchamento, porque a mesma é naturalmente hidrofílica, ou seja, possui afinidade por composto polares. Entretanto, a modificação química com cátions orgânicos a torna hidrofóbica, por isso os nanocompósitos apresentam maior interação com os solventes.

De acordo com a literatura, inchamentos inferiores a 2 mL/g são considerados como não inchamento, de 3 a 5 mL/g como inchamento baixo, de 6 a 8 mL/g como inchamento médio e acima de 8 mL/g como inchamento alto (DIAZ, 1994). Partindo desses parâmetros, a argila *in natura* (A1) não apresentou inchamento para nenhum dos solventes, já os nanocompósitos (A4 e A5) apresentam valores de baixo inchamento para todos os solventes. Logo, a modificação química das argilas com o polímero a torna viável para a aplicação na remoção de petróleo, pois os nanocompósitos formados possuem afinidade por solvente orgânico.

Podemos observar ainda que a amostra A5 apresenta melhor afinidade por solvente apolar (tolueno), devido a tratamento sódico que favorece melhor o processo de troca catiônica, como observado nos resultados de DRX (Figura 13) e diâmetro de poros (Tabela 5), onde mostra que a mesma possui maior distância basal e, conseqüentemente, o maior diâmetro de poros.

6.3 Avaliação da Estabilidade da Emulsão

A estabilidade da emulsão foi monitorada avaliando sua turbidez por 24 h. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 17.

Figura 17. Monitoramento da Estabilidade da Emulsão

Fonte: Próprio autor

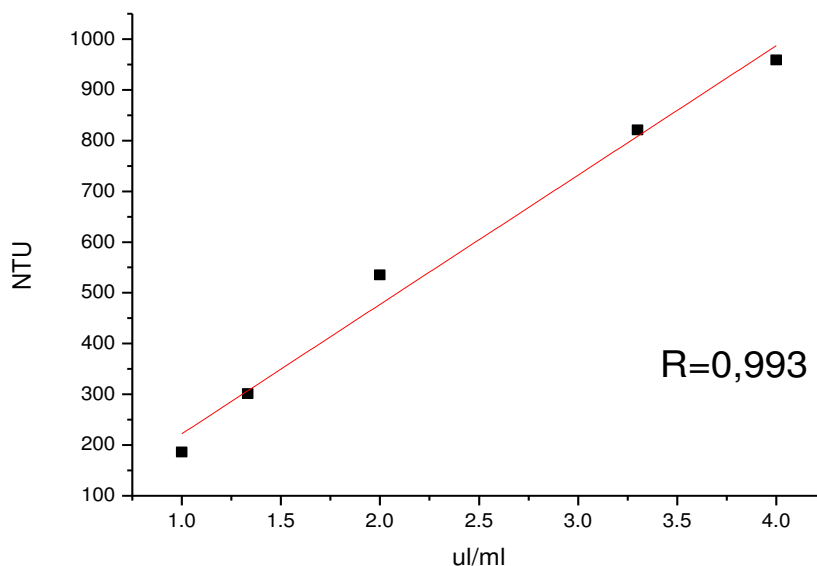
Sendo a emulsão formada a partir de líquidos imiscíveis, é termodinamicamente instável e tende a separar das fases, o que pode ocorrer por uma questão gravitacional, coalescência, entre outros fatores. A estabilidade pode ser alcançada pela adição de surfactantes na interface, que é uma região na qual as propriedades físico químicas são diferentes das mesmas propriedades presentes nos dois meios (SILVA *et al*, 2015). Entretanto, o petróleo é constituído por asfalteno e parafina, que podem atuar como emulsificantes (ZHANG *et al*, 2016).

As emulsões aqui usadas foram obtidas por meio de cavitação, usando-se ultrassom, onde há a geração de bolhas que, ao implodirem, resultam no seu rompimento, gerando outras menores e formando a emulsão. A partir do gráfico da figura 17 é possível observar que a emulsão preparada e aplicada nos testes de adsorção se manteve estável durante todo o tempo de realização dos procedimentos, sugerindo que o método usado para sua preparação é eficaz e satisfatório. Na literatura Shen *et al* (2016) utiliza duas técnicas para a formação de emulsão, por cisalhamento e ultrassom, e os autores relatam que as emulsões preparadas usando um ultrassom foram mais estáveis, indicando que esse método é viável.

6.4 Ensaio de Adsorção do petróleo

As concentrações antes e após o processo de adsorção foram calculadas a partir da curva analítica, como podemos observar na Figura 18, onde o fator de correlação (R) foi de 0,998. É possível ainda observar que mesmo não sendo uma solução foi possível formar uma boa curva analítica.

Figura 18. Curva de analítica usada para o cálculo das concentrações



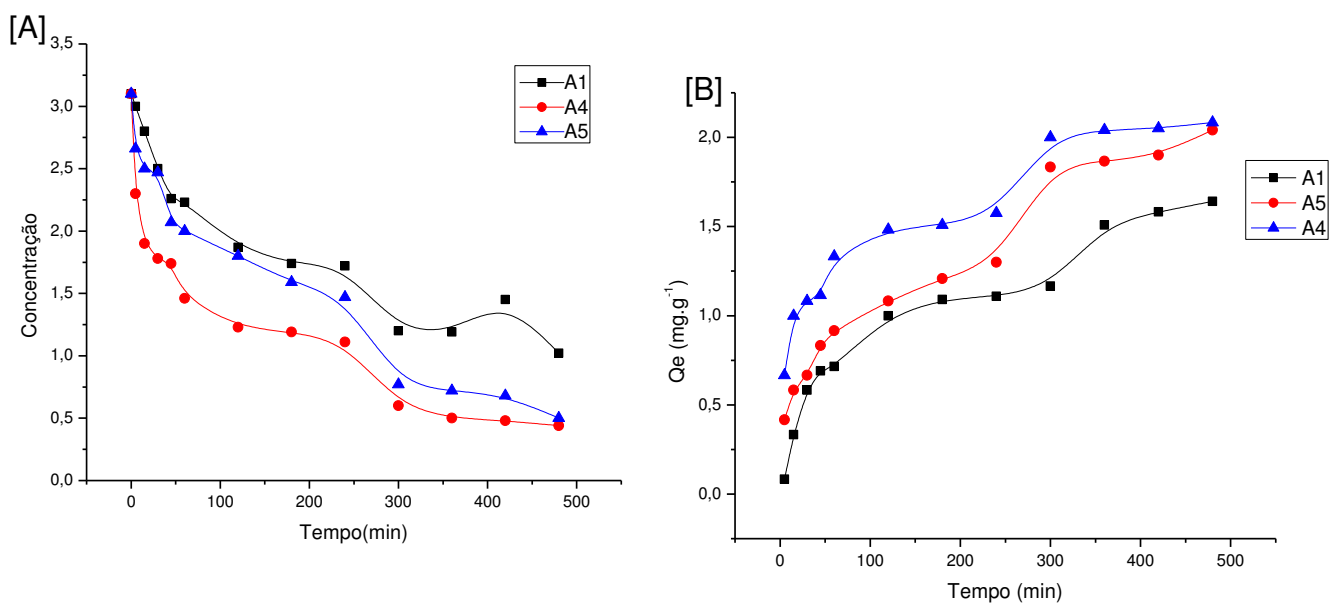
Fonte: Próprio autor

A capacidade de adsorção da argila *in natura* e dos nanocompósitos foi avaliada em função do tempo, e os resultados são mostrados na Figura 19 [A] e [B]. O gráfico 19 [A] mostra a diminuição da concentração em função do tempo. Podemos observar que nos primeiros minutos a diminuição da concentração ocorre de forma mais rápida, devido a maior disponibilidade de sítios ativos nas primeiras horas da adsorção, e ao longo do tempo esses sítios vão sendo ocupados pelas moléculas do adsorvato que vão se depositando na superfície do material e, conseqüentemente, há uma diminuição na velocidade de adsorção devido à redução de sítios disponíveis nos adsorventes após as primeiras horas. Entretanto, podemos observar que a concentração da emulsão vai diminuindo com o aumento do tempo de contato do material

mesmo com a velocidade reduzida, isso ocorre em consequência da capacidade adsorvente dos materiais.

Nos Gráficos 19 [A] e [B] é possível observar que a argila *in natura* (A1) mesmo sem qualquer tratamento químico consegue adsorver uma certa quantidade de petróleo, isso ocorre porque as argilas são adsorventes naturais, contudo, os nanocompósitos formados quimicamente através do processo de modificação química de argilas conseguem remover uma maior quantidade de petróleo, pois possuem maior afinidade por solventes orgânicos como mostrado no teste de Inchamento de Foster (Figura 16).

Figura 19. Influência do Tempo de Contato na Remoção de Petróleo em função da concentração da emulsão (A) e da quantidade adsorvida dada, em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (B)



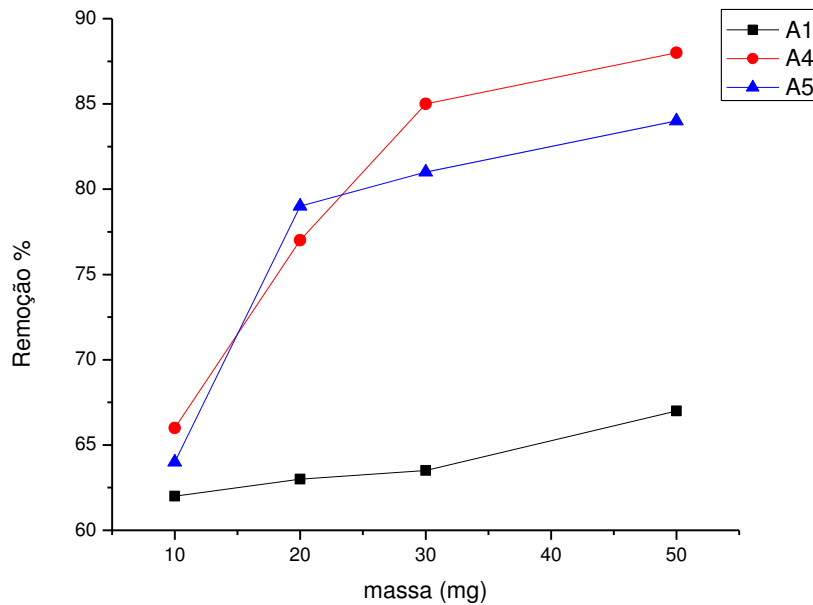
Fonte: Próprio autor

A Figura 19 [B] mostra a quantidade adsorvida (mg) de petróleo em relação a massa (g) do adsorvente em função do tempo onde é possível observar que os nanocompósitos removem maiores quantidades de petróleo em relação a argila *in natura*, provavelmente devido a maior afinidade dos mesmos por compostos orgânicos. É possível observar ainda que o sistema tende ao equilíbrio em aproximadamente 300 min para todos os adsorventes.

Já Figura 20 mostra o percentual da taxa de remoção em função das massas dos adsorventes onde é possível observar que mesmo em quantidade pequenas dos adsorventes, os mesmos conseguem alcançar uma taxa de remoção para o petróleo, sugerindo que os materiais formados

a partir da inserção do polímero na estrutura da argila tende a ter melhores capacidades adsorventes para compostos orgânicos de difícil remoção por outras técnicas convencionais, como a oxidação química, separação por membranas e a biorremediação.

Figura 20. Percentual de Remoção de petróleo em função da massa do adsorvente



Fonte: Próprio autor

É possível observar ainda que o aumento das massas dos adsorventes aumenta o percentual de remoção, isso ocorre em consequência do aumento da disponibilidade de sítios ativos, a Figura 20 revela ainda que os nanocompósitos (A4 e A5) alcançam maiores taxas de remoção devido a maior afinidade por solventes orgânicos ocasionada pela reação de troca de cátions inorgânicos pelas moléculas do polímero.

E dentre os nanocompósitos formados a amostra A4 apresenta melhores resultados de adsorção dispostos nas Figuras 19 ([A] e [B]) e 20, sugerindo que a maior da área superficial (Tabela 5) ocasionada pela ação do ácido sulfúrico usado para o tratamento ácido contribuiu para esse resultado, pois o ácido retira o Al^{+3} e o Fe^{+2} presentes nas camadas octaédricas da argila aumentando a área superficial. E o aumento da área superficial do material contribuiu para o aumento da distribuição de sítios ativos na superfície do sólido usado como adsorvente, e o carvão ativado, por exemplo, é um dos materiais mais utilizados para a adsorção de contaminantes orgânicos porque possui uma elevada área superficial, entretanto, seu custo é

elevado, por isso busca-se materiais de baixo custo capazes de remover contaminantes orgânicos.

Portanto os resultados exibidos na Figura 20 indicam que os nanocompósitos podem serem usados como adsorventes na remediação ambiental, e esses resultados foram comparados com a literatura, onde o resultado dessa comparação está inserido na Tabela 6.

Tabela 7. Comparação dos resultados com a literatura

REFERÊNCIA	ARGILA MODIFICADA (quantidade de adsorvente)	ADSORVATO	REMOÇÃO
Cavalcante <i>et al</i> (2010)	1000 mg	Fenol	Superior 70%
Okiel <i>et al</i> (2011)	500 mg	Petróleo	98%
Mota <i>et al</i> (2014)	500 mg	Gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante	93, 35%
Luo <i>et al</i> (2015)	100 mg	Fenol	70%
Rathnayake <i>et al</i> (2016)	50mg	Bisfenol -A	Superior a 90%
Lira <i>et al</i> (2017)	1000 mg	Petróleo	Superior a 90%
Este trabalho	50 mg	Petróleo	~90%

Fonte: Próprio autor

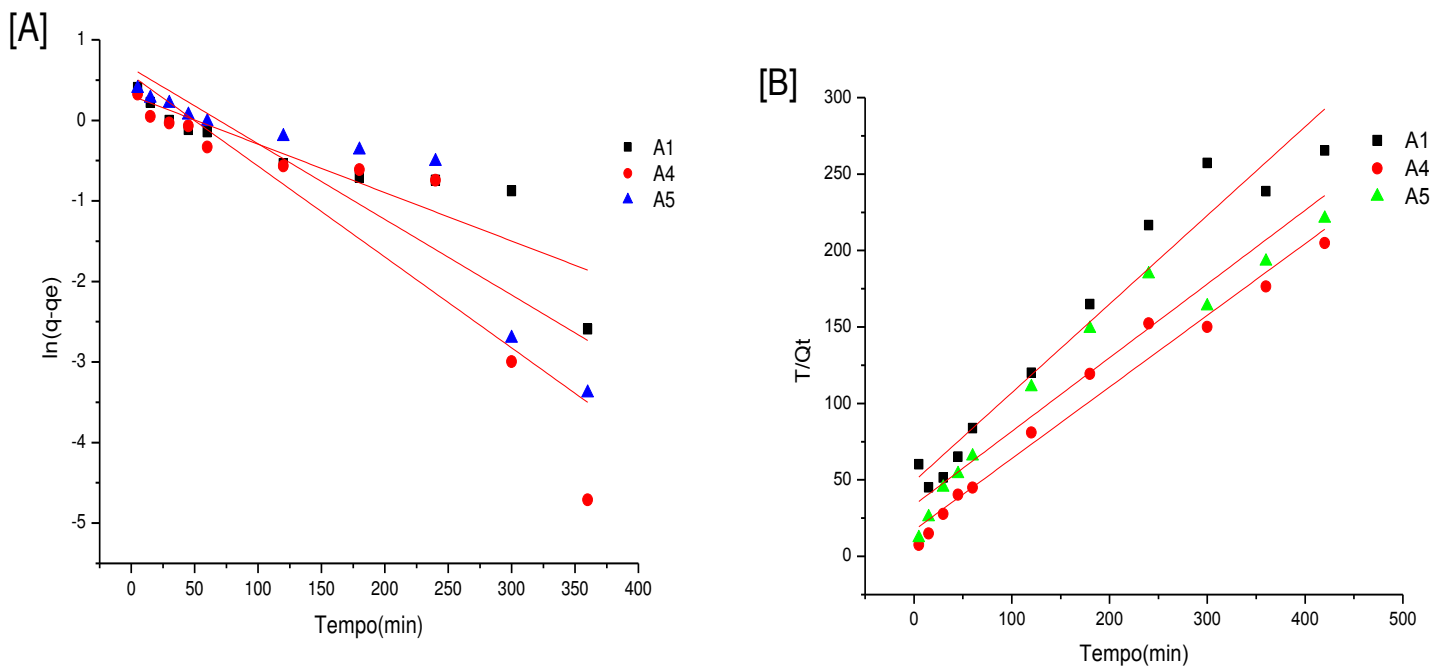
E através dos resultados inseridos na Tabela 6, é possível observar que os nanocompósitos formados a partir de uma argila maranhense quimicamente modificada são materiais promissores para o tratamento de efluentes orgânicos, pois pequenas quantidades do material alcançaram resultados significativos, como uma taxa de remoção de aproximadamente 90%. E comparado com outros resultados da literatura é possível observar que nanocompósitos formados se tornam ótimos adsorventes de compostos orgânicos, principalmente, devido a complexibilidade na composição do petróleo que é formado por várias moléculas orgânicos com peso molecular e propriedades variados.

E o petróleo e seus derivados são grandes causadores da poluição e problemas ambientais, entretanto, os mesmos possuem diversas funções em diversos setores industriais, além de ser a principal fonte energética mundial. E devido as suas grandes aplicações é grande o número de efluentes para serem tratados. E o presente trabalho propõe novos materiais de baixo custo e de fácil acesso suscetíveis ao tratamento de efluentes do petróleo e seus derivados.

6.5 Estudo Cinético

A modelagem cinética está representada nas Figuras 21 e 22. Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir das Equações 9, 10 e 11, e os resultados estão dispostos nas tabelas 8, 9 e 10.

Figura 21. Modelagem cinética para os modelos de pseudo primeira ordem (A) e pseudo segunda ordem (B)



Fonte: Próprio autor

Tabela 8. Resultados do modelo cinético Pseudo primeira ordem

Adsorventes	Qe (mg.g ⁻¹) teórico	Qe (mg.g ⁻¹) experimental	K ₁	Coefficiente de correlação (R)
A1	1,3	1,6	-0,00601	0,90609
A4	1,7	2,08	-0,01128	0,89746
A5	1,9	2,04	-0,00939	0,91295

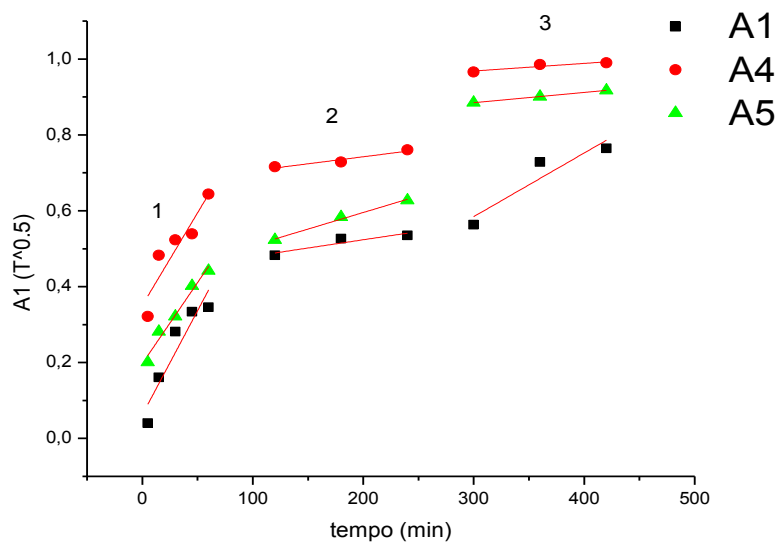
Fonte: Próprio autor

Tabela 9. Resultados do modelo cinético pseudo segunda ordem

Adsorventes	Qe (mg.g ⁻¹) teórico	Qe (mg.g ⁻¹) experimental	K ₂	Coefficiente de correlação (R)
A1	1,7	1,6	0,00705	0,97547
A4	2,1	2,08	0,01327	0,98615
A5	2,07	2,04	0,00696	0,96398

Fonte: Próprio autor

Figura 22. Modelagem cinética de difusão intrapartícula



Fonte: Próprio autor

Tabela 10. Resultados do modelo cinético de intrapartícula

Fonte: Próprio autor

Material	Ponto 1			Ponto 2			Ponto 3		
	C	Kd (mg.g- 1.mim ^{0,5})	Coefficient e de correlação (R)	C	Kd (mg.g- 1.mim ^{0,5})	Coefficiente de correlação (R)	C	Kd (mg.g- 1.mim ^{0,5})	Coefficient e de correlação (R)
A1	0,062	0,074	0,93581	0,437	0,020	0,92988	0,081	0,040	0,93796
A4	0,351	0,065	0,92414	0,668	0,029	0,96698	0,908	0,016	0,9381
A5	0,197	0,069	0,98661	0,421	0,019	0,99617	0,804	0,014	0,99996

A cinética de adsorção expressa a taxa de adsorção do adsorvato em relação ao tempo de contato, o tempo de contato é um parâmetro importante porque indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente (NASCIMENTO *et al*, 2014). E os parâmetros cinéticos fornecem informações importantes que ajudam a projetar o processo de adsorção, os modelos cinéticos de primeira, de segunda ordem e intrapartícula são utilizados para expressar possíveis mecanismos de adsorção (LUO *et al*, 2015).

No modelo de intrapartícula o parâmetro C induz uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite, entretanto, esse modelo não leva em consideração parâmetros como a porosidade, além de não considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais, pois a equação envolve $t^{1/2}$ (NASCIMENTO *et al*, 2014).

E as constantes K_1 e K_2 , estabelecidas nas Tabelas 8 e 9 indicam a rapidez com que a ocorrência de adsorção das moléculas na superfície do adsorvente (CHOI *et al*, 2017), nota-se também que os maiores valores para essas constantes estão relacionados com a amostra A4, a mesma apresenta o melhor resultado na taxa de adsorção (Figura 20). Essa amostra sofreu um tratamento ácido anterior ao processo de modificação, esse tratamento possibilitou uma área superficial (Tabela 5) maior em relação a outro nanocompósito formado A5, indicando que o aumento da área superficial favoreceu o processo de adsorção de petróleo.

As Tabelas 8 e 9 fornecem ainda uma comparação entre o valor teórico esperado e o valor experimental obtido da quantidade máxima adsorvida (Q_e), e pode-se perceber que a melhor aproximação entre o esperado e o obtido está na adequação do modelo de pseudo segunda ordem, sugerindo assim que o que rege o processo de adsorção é uma quimiossorção (PARK *et al.*, 2013). O processo de quimiossorção sugere que há uma troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (FATIMAH e HUDA, 2013).

No mecanismo de adsorção primeiramente, ocorre a deposição do adsorvato na superfície do sólido, e posteriormente há uma interação entre adsorvato-adsorvato, que vão se depositando na superfície do adsorvente (HO e MCKAY, 1999). Resultados semelhantes de modelagem cinética para argilas modificadas e usadas como adsorventes de contaminantes orgânicos com melhor adequação para a cinética de pseudo segunda ordem foram relatadas na literatura em diversos trabalhos (MIRMOHAMADSADEGHI *et al.*, 2012; FATIMAH e HUDA, 2013; LUO *et al.*, 2015; RATHNAYAKE *et al.*, 2016).

Conclusão

7 CONCLUSÃO

Os resultados das caracterizações físico químicas indicam que a argila em estudo obtida do município de Presidente Dutra-MA pertence ao grupo das esmectitas, formada por duas camadas octaédricas e uma camada tetraédrica e possuindo o cálcio como cátion interlamelar predominante. Os resultados das caracterizações também confirmaram que ocorreu o processo de modificação química da argila *in natura*.

A síntese do agente modificador, o ioneno, foi confirmada através dos resultados de infravermelho e RNM-H1, onde é possível observar bandas características dos grupos orgânicos que formam o polímero corroborando com os resultados de RNM-H¹ que mostram que a cadeia polimérica formada possui um alto peso molecular. E a inserção do ioneno na estrutura na argila foi confirmada através dos difratogramas de DRX que mostraram que ocorreu o aumento da distância basal indicando que o polímero foi inserido no espaço interlamelar corroborando com o aumento do diâmetro de poros.

A formação dos nanocompósitos argila-ioneno também foi confirmada através dos espectros de infravermelho, com indicaram o aparecimento de bandas característicos de grupos orgânicos provenientes do polímero e pela diminuição da área superficial ocasionada pela inserção do polímero na estrutura lamelar, pois o mesmo impede a passagem do nitrogênio usado para avaliar a área superficial do material.

A análise termogravimétrica também confirmou a formação dos nanocompósitos indicando que os mesmos perderam maior matéria orgânica com o aumento da temperatura devido a presença do polímero. E a afinidade dos nanocompósitos formados por solventes orgânicos foi confirmada através do inchamento de Foster, onde foi possível observar que os mesmos tendem a interagir com solventes apolares.

Os ensaios de adsorção permitem concluir que o processo de modificação química melhora a funcionalidade da argila em remover contaminantes petrolíferos, pois os nanocompósitos foram capazes de remover maiores quantidades de petróleo em relação a argila *in natura*, podendo ser considerados como materiais promissores na remoção de petróleo e seus derivados. E que com quantidades pequenas desses materiais foi possível alcançar uma taxa de remoção de aproximadamente 90%. Os resultados também mostraram que o tratamento ácido contribuiu para o processo de adsorção devido a maior área superficial em relação ao tratamento sódico.

Os resultados da modelagem cinética mostraram que o modelo de pseudo segunda ordem se adequa melhor no processo de adsorção entre os adsorventes e o adsorvato, sugerindo que a adsorção é química para este sistema.

Com base nos resultados obtidos e comparados com a literatura, os novos materiais formados são viáveis como adsorventes no tratamento de efluentes de petróleo e seus derivados, indicando ainda que no Estado do Maranhão há presença de argilas que pertencem ao grupo das esmectitas. Os nanocompósitos formados a base de argila maranhense são suscetíveis como agentes remediadores ambientais, além de ser obtido por um argilomineral abundante e modificado em condições moderadas e de baixo custo.

Referências

REFERÊNCIAS

- ABBAS, A.; SALLAM, A.S.; USMAN, A.R.A.; AL-WABEL, M. Organoclay-based nanoparticles from montmorillonite and natural clay deposits: Synthesis, characteristics, and application for MTBE removal. **Applied Clay Science**. V. 142, p. 21-29, 2016.
- ABDULLAHI, T.; HARUN, Z.; OTHMAN, M.H.D. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. **Advanced Powder Technology**. V. 28, p.1821-1840, 2017.
- AKBAKI, B; BAGHERI, R. Deformation behavior and mechanical properties of polystyrene/organoclay/SEBS. **Mechanics of Materials**. V.103, p. 11-17, 2016.
- ALLI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. **Journal of Hazardous Materials**. V. 164, p. 322-328, 2009.
- ANADÃO, P.; WIEBCK, H.; DIAZ, V. F.R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. **Polimeros**. V. 21, p. 443-452, 2011.
- ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I.C.S.F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética química**. Nº3, V. 3, 2010.
- ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay(organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**. p. 215–225, 2015
- ANGEVOLA, D. et al. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. **Chemical Engineering Journal**. V. 172, p.306-311, 2011.
- APHA, AWWA, WWEF. **Standart Methods. for examination of Water and wastewatwer**. 22 nd ed. Washington: American Public Health Associatin; 2012, 1360 pp.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- BARBOSA, C. S.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H. A.S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do

aguapé (*eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**. V. 37, p. 447-453, 2014.

BAKKE, T.; KLUNGOSYR, J.; SANI, S. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. **Marine Environmental Research**. V.52, p. 154-1, 2013.

BANDURA, I.; KOLODYNSKA, D. E FRANUS, W. Adsorption of BTX from aqueous solutions by Na-P1 zeolite obtained from fly ash. **Process Safety and Environmental Protection**. V. 10, p. 214-223, 2017.

BEKRI-ABBES, I e SRASRA, E. Green synthesis of polyaniline/clay/iron ternary nanocomposite by the one step solid state intercalation method. **Materials Science in Semiconductor Processing**. V. 40, p. 543-549, 2015.

BERGATOLLI, C, **Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados do petróleo**. 2010, 100 p. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas- Faculdade de Engenharia Química. -Campinas, SP, 2010

BETHI, B.; SONAWANE, S.H.; BHANVASE, B. A.; GUMFEKAR, S.P. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification** V. 109, p. 178-189, 2016.

BOCZKAJ, G. e FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**. V. 320, p. 608-633, 2017.

BORTOLATTO, L. B.; SANTA, R. A.A.B.; MOREIRA, J. C.; MACHADO, D. B.; MARTINS, M. A. P. M.; FRORI, M. A.; KUHNEN, N.C.; RIELLA, H. G. Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium sources. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 248, p. 214-221, 2017.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal American Chemical Society**, v. 60, p. 309 – 319. 1938.

BURMISTER, M. V.; SUKHYY, K. M.; SHILOV, V.V; PISSIS, P.; SPANOUDAKI, A.; SUKHA, I.V.; TOMILO, V. I.; GOMZA, Y.P. Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes). **Polymer**. V.46, p.12226-12232, 2005.

- CARNAJAL-BERNAL, A. M.; GOMÉZ, F.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRÁJAH, J.C. Adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol on activated carbons with surface modifications. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 209, p. 250-256, 2015.
- CARVALHO, M. N.; MOTA, M.; BENACHOUR, M.; SALES, D.C.S.; ABREU, C.A.M. Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption onto smectite organoclay. **Journal of Hazardous Materials**. V. 239-240, p. 95-101, 2012.
- CATRINESCU, C.; FERNANDES, C.; CASTILHO, P.; BREEN, C.; CARROT, R.; CANSADO, I.P.P. Selective methoxylation of limonene over ion-exchanged and acid-activated clays. **Applied Catalysis A: General**. V. 467, p. 38-46, 2013.
- CAVALCANTI, J.V.F.L.; MOTA, M.; ABREU, C.A.M.; BARAÚNA, O.S.; PORTELA, L.A.P. Utilização de argilas esmectíticas do nordeste do Brasil para preparação de um adsorvente organofílico. **Cerâmica**. Vol. 56, p.168-178, 2010.
- CAVALCANTI, J.V.F.L.; MOTA, M.; ABREU, C.A.M.; BARAÚNA, O.S.; PORTELA, L.A.P. Utilização de argilas esmectíticas do nordeste do Brasil para preparação de um adsorvente organofílico. **Cerâmica**. Vol. 56, p.168-178, 2010.
- CHIU, C-W.; HUANG, T-K.; WANG, Y-C.; ALAMANI, B. G.; LIN, J-J. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. **Progress in Polymer Science**. V. 39, N° 3, p.443–485, 2014.
- CHENG, k.; HEIDARI, Z. Combined interpretation of NMR and TGA measurements to quantify the impact of relative humidity on hydration of clay minerals. **Applied Clay Science**. V. 143, p. 362-371, 2017.
- CIU, J.; ZHANG, L.; XI, B.; ZHANG, J.; AO, X. Chemical oxidation of benzene and trichloroethylene by a combination of peroxymonosulfate and permanganate linked by in-situ generated colloidal/amorphous MnO₂. **Chemical Engineering Journal**. V. 313, p. 815-825, 2017.
- COSTA, M.T.; QUINTELA, D. U.; PEITER, A. S.; MEILI, L.; SOLETTI, J. I.; MARINHO, J.L.G.; CARVALHO, S.H.V.; ALMEIDA, F. B. P. S. Estudo da cinética da adsorção no tratamento de água de produção de petróleo utilizando bagacilho como agente adsorvente. **Revista de Ciências Exatas**, RJ, EDUR. Vol. 33, N° 1, p. 53-61, 2014.

- COSTA FILHO, A. P. da. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Bentonita/Ioneno Alifáticos com Diferentes Tamanhos de Espaçadores na cadeia Polimérica**. 2005. 276 p. Tese (Doutorado) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- CRUZ, G. F.; MASAIOLI, A. J. Processos Naturais De Biodegradação Do Petróleo Em Reservatórios. **Química Nova**. Vol. 35, Nº 8, p. 1628-1634, 2012.
- CUNDY, C. S. e COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 82, p.1-78, 2005.
- DIAZ, F. R. V. **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994, 256 p. Tese (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 1994.
- DIN, A. T. M.; HAMEED, BH.; e AHMA, A. L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of Hazardous Materials**. V. 161, p. 1552-1529, 2009.
- DUKE, N.C. Oil spill impacts on mangroves: Recommendations for operational planning and action based on a global review. **Marine Pollution Bulletin**. V. 109, p. 700-715, 2016.
- FATIMAH, I e HUDA, T. Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene. **Applied Clay Science**. V. 74, p. 115-120, 2013.
- FOSTER, M. D.; SURVEY, U.S.G.; WASHITON, D.C. Geochemical studies of clay minerals: (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. **American Mineralogist**, v. 38, p. 994 – 1006, 1953.
- GALLOTTA, F. D.C.; CHRISTENSEN, J. H. Source identification of petroleum hydrocarbons in soil and sediments from Iguazu River Watershed, Paraná, Brazil using the CHEMSIC method (CHEMometric analysis of Selected Ion Chromatograms). **Journal of Chromatography A**. V. 1235, p. 149-158, 2012.
- GHAVAMI, M.; ZHAO, Q.; JAVADI, S.; JANGAM, J.S.D.; JASINSKI, J.B.; SARAIEI, N. Change of organobentonite interlayer microstructure induced by sorption of aromatic and petroleum hydrocarbons—A combined study of laboratory characterization and molecular

dynamics simulations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** .V. 520, p. 324-334, 2017.

GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARMICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**. V. 9, p. 10-40, 2016.

GOH, P. S.; MATSUURA, T.; ISAMIL, A.F.; HILAL, N. Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. **Desalination**. V.391, p. 43–60, 2016.

HASSANI, A.; KHATAAE, A.; KARACA, S.; KARACA, M.; KIRANSAN, M. Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: A comparative study by using central composite design. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. p. 2738–2749, 2015.

HE, H.; MA, L.; ZHU, J.; FROST, R.L.; THENG, B.K.J.; BERGAGAYA, F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. **Applied Clay Science**. V.100, p. 22-28, 2014.

HUSSIN, M. H.; POHAN, N.A.; GARBA, Z.N.; KASSIM, M.J.; RAHIM, A.A.; BROSSE, N.; YEMOUL, M.; FAZITA, M.R.N.; HAAFIZ, M. Physicochemical of microcrystalline cellulose from oil palm fronds as potential methylene blue adsorbents. **International Journal of Biological Macromolecules**. V. 92, p. 11-19, 2016.

JAEGER, W.; BOHRISCH, J.; LASCHEWSKY, A. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms—Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes. **Progress in Polymer Science**. V. p. 511-577, 2010.

JETTULAPA, M.; PIRIYAPRASARTH, S.; TAKEUCHI, H.; SRIAMOMOSAK, P. Effect of high-pressure homogenization on stability of emulsions containing zein and pectin. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**. V. 12, p. 21-27, 2017.

JÚNIOR, C. A. L.; SILVA, D.S.A.; FILHO, A.P.C.; LUCAS, E.F.; SANTANA, S.A.A. Smectite Clay Modified with Quaternary Ammonium as Oil Remover. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V. 28, p. 208-216, 2017.

KANG, D.; YU, X.; GE, M.; XIAO, F.; XU, HUI. Novel Al-doped carbon nanotubes with adsorption and coagulation promotion for organic pollutant removal. **Journal of Environmental Sciences**. V. 54, p. 1-12, 2017.

- KEDA, Y.; MURAKAMI, T. URAKAWA, H. KOHJIYA, S.; SCHMIDT, M. One-pot synthesis and characterization of aliphatic poly (oxytetramethylene) ionene. **Polymer**. V. 43, p. 3483-3488, 2002.
- KOMARNENI, S. e RAVELLA, R. Novel clays: Solid-state synthesis, characterization and cation exchange selectivity. **Current Applied Physics**. V. 8, p. 104-106, 2008.
- KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**. Vol. 51, p. 127–187, 2015.
- LAKSHMI, U. R.; SRIVASTRA, V.C.; MALL, I.D.; LATAYE, D.H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**. V. 90, p. 710-720, 2009.
- LAROUS, S.; MENIAI, A-H. The Use of Sawdust as by Product Adsorbent of Organic Pollutant from Wastewater: Adsorption of Phenol. **Energy Procedia**. V. 18, p. 905-914, 2012.
- LOPES, C. W.; GOMEZ-HORTIGÜELA, L.; ROJAS, A.; PERGHER, S.B.C. Fluoride-mediated synthesis of TON and MFI zeolites using 1-butyl-3-methylimidazolium as structure-directing agent. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 252, p. 29-36, 2017.
- LUKISIC, M. e HIBRAR-LEE, L. B. Volumetric and calorimetric properties of aqueous ionene solutions. **Journal of Molecular Liquids**. V. 228, p. 126-132, 2017.
- LUO, Z.; GAO, M.; YANG, S.; YANG, Q. Adsorption of phenols on reduced-charge montmorillonites modified by bispyridinium dibromides: Mechanism, kinetics and thermodynamics studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 482, N°5, p. 222–230, 2015.
- MA, W.; GUO, Z.; ZHAO, J.; YU, Q.; WANG, F.; HAN, J.; PAN, H.; YAO, J.; SAMAL, S.K.; SMEDT, S.C.; HUANG, C. Polyimide/cellulose acetate core/shell electrospun fibrous membranes for oil-water separation. **Separation and Purification Technology**. V. 177, p. 71-85, 2017.
- MANNA, S., ROY, D.; SAHA, P.; GOPAKUMAR, D.; THOMAS, S. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. **Process Safety and Environmental Protection**. V. 107, p.346-356, 2017.
- MEHLICH, A. Determination of cation and anion properties of soils. **Soil Science**. V. 66 p. 429-445, 1948.

- MENG, Q. The spatiotemporal characteristics of environmental hazards caused by offshore oil and gas operations in the Gulf of Mexico. **Science of The Total Environment**. V.565, p. 663-671, 2016.
- MERITZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**. V. 180, p. 1-19, 2010.
- MITTAL, A.; TEOTIA, M.; SONI, R.K.; MITTAL, J. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. **Journal of Molecular Liquids**. V. 223, p. 376-387, 2016.
- MIRMOHAMADSADEGHI, S.; KAGHAZCHI, J.; SOLEIMANI, M. ASASIAN, N. An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater. **Applied Clay Science**. V. 59-60, p. 8-12, 2012.
- MOTA, M. F.; RODRIGUES, M.G.F.; MACHADO, F. Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis. **Applied Clay Science**. V.99, p. 233-245, 2014.
- MUKHERJEREE, S.; KUMAR, S.; MISRA, A.K.; FAN, M. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. **Chemical Engineering Journal**. V. 129, p. 133-142, 2007.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA. A.C.A; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G. S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: imprensa universitária, 2014.
- NETO, J. F. D.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G.A.;MENEZES, R.R. Processos de Adsorção de Corantes em Argilas Esmeclíticas: Uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**.v.9, n.1, p.51-59. 2014.
- NGNASSA, G. B. P.; TONLÉ, I.K.; WALCARIUS, A.; NGAMENI, E. One-step co-intercalation of cetyltrimethylammonium and thiourea in smectite and application of the organoclay to the sensitive electrochemical detection of Pb(II). **Applied Clay Science**. V. 99, p. 297-305, 2014.
- NGUYEN, V. N.; NGUYEN, T.D.D; DAO, T.D. TRAN, H.T.; NGUYEN , D.H.; AHN, D.H. Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 13, p. 640-644, 2013.

NOORMORADI, H.; AVAZPOUR, M.; GHASEMIAN, N.; HEIDARI, M.; MORADNEJADI, K.; KHODARAHMI, F.; JAVADERI, M.; MOGHADAM, M. F. Surfactant modified montmorillonite as a low cost adsorbent for 4-chlorophenol: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. V. 59, p. 244-251, 2016.

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M.Y. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonita and deposited carbon. **Egyptian Journal Of Petroleum**. 2011.

OLESZCZUK, P.; GODLEWSKA, P.; REIBLE, D.D.; KRASKA, P. Bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in activated carbon or biochar amended vegetated (*Salix viminalis*) soil. **Environmental Pollution**. V. 227, p. 406-417, 2017.

OLIVEIRA, T.; GUÉGAN, R.; THIEBAULT, T.; MILBEAU, C.L.; MULER, F.; TEIXEIRA, V.; GIOVANOLA, M.; BUOSSAFIR, M. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. **Journal of Hazardous Materials**. V. 323, p. 558-666, 2017.

OLIVEIRA, D. M. **Aplicação Da Técnica De Solidificação/Estabilização Para Resíduos Oleosos Da Indústria Petrolífera, Utilizando Solo Argiloso E Bentonita**. Dissertação (mestrado)- Universidade de Santa Catarina, 2003.

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

PAIVA, L. B.; MORAES, A. R.; DIAZ, V.R.F. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**. V.42, p. 8-24, 2008.

PARK, Y.; AYOKO, G.A.; FROST, R.L. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 360, p. 440-456, 2011.

PARK, Y.; AYOKO, G.A.; KURDI, R.; HORVÁTH, E.; KRISTOF, J. Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 393, p. 319-334, 2013.

- PARK, Y.; AYOKO, G.A.; KURDI, R.; HARVÁTH, E.; KRISTOF, J. Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 406, p. 196-208, 2013.
- PARK, Y.; SUN, Z.; AYOKO, G.A.; FROST, R.L. Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**. p. 127–132, 2014.
- PHAM, T. D. e LOBO, R. F. Adsorption equilibria of CO₂ and small hydrocarbons in AEI-, CHA-, STT-, and RRO-type siliceous zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 2013, p. 100-108, 2016.
- PINTOR, A. M. A.; VILAR, V.J.P.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. **Chemical Engineering Journal**. V.297, p.229–255. 2016.
- Plano Estratégico e Plano de Negócios e Gestão 2017-2021. Acesso: 03/02/2017. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia/plano-de-negocios-e-gestao/>
- POPA, N. e VISA, M. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. **Advanced Powder Technology**. V. 28, p. 1866-1876, 2017.
- PRADO, C. M. de O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe**. 2011. p. 62. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-Graduação e Pesquisa, Sergipe, 2011.
- RAJESHA, B. J.; VISHAKA, V.H.; BALAKRISHNA, G.R.; PADAKI, M.; NAZI, N.A.M. Effective composite membranes of cellulose acetate for removal of benzophenone-3. **Journal of Water Process Engineering**. P. 1-9, 2017.
- RATHNAYAKE, S. I.; XI, Y.; FROST, R.L.; AYOKO, G.A. Environmental applications of inorganic–organic clays for recalcitrant organic pollutants removal: Bisphenol A. **Journal of Colloid and Interface Science**. V.470, p. 183-195, 2016.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. **London: Academic Press**, 1999. 467 p.

-
- RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; DARDER, M.; RYTWO, G. Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. **Journal of Materials Chemistry**. V. 20, p. 9306-9321, 2010.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SANTIAGO, I. U.; MOLISANI, M.M.; NUDI, A.H.; SCOFIELD, A.L.; WARGENER, E.L.R.; FILHO, A.M.L. Hydrocarbons and trace metals in mussels in the Macaé coast: Preliminary assessment for a coastal zone under influence of offshore oil field exploration in southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. V. 103, p. 349-353, 2016.
- SANTOS, E.G.; ALSINA, O.L.S.; SILVA, F.L.H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**. V. 30, Nº. 2, 327-331, 2007.
- SANTOS, S. C. R; BOAVENTURA, R. A.R. Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. P.1473–1483, 2016.
- SANQUI, W. Influence of montmorillonites exchange capacity on the basal spacing of cation–anion organo-montmorillonites. **Materials Research Bulletin**. V. 59, p. 59-64, 2014.
- SEIBL, J., PRETSCH, E., SIMON, W., AND CLERC, T. **Spectral data for structure determination of organic compounds**. Springer-Verlag, Berlim, 1989.
- SHABANIAN, M.; VARVANIFARAHANI, M.; HAJIBEYGI, M.; KHONAKDAR, H.A; EBRAHIMI, S.; JAFARI, S.H. Effect of clay modifier on morphology, thermal properties and flammability of newly synthesized poly(sulfide–sulfone–amide). **Applied Clay Science** V. 108, p. 70-77, 2015.
- SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4th edition. London: Butterworth-Heinemann, 1994. 306p
- SHEN, W.; GUO, L.; WU, T.; ZHANG, W.; ABID, M.; Stabilizing beverage emulsions by regenerated celluloses. **LWT - Food Science and Technology**. V. 72, p.292-301, 2016.

- SHI, J.; LONG, T.; YING, R.; WANG, L.; ZHU, X.; LIN, Y. Chemical oxidation of bis(2-chloroethyl) ether in the Fenton process: Kinetics, pathways and toxicity assessment. **Chemosphere**. V. 180, p. 117-124, 2017.
- SHIRZAD-SIBONI, M.; KHATAEE, A.; HASSANI, A.; KARACA, S. Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. **Comptes Rendus Chimie**. p. 204–214, 2015.
- SILVA, D. A. M.; BICEGO, M. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination. **Marine Environmental Research**. V. 69, p. 277-286, 2010.
- SILVA, E. K.; ROSA, M. T. MG.; MEIRELES, M. A. A. Ultrasound-assisted formation of emulsions stabilized by biopolymers. **Current Opinion in Food Science**. V.5, p. 50–59, 2015.
- SILVA, J. M. F.; FILHO, T. J.; OLIVEIRA, S.P. Síntese e caracterização de nanocompósito PS/Argila Montmorilonita. **Acta Scientiae e Technicae**. V.3, Nº 2, 2015.
- SILVA, L. S.; BIBIANO, D. S.; FIGUEIREDO, M. K-K.; COSTA-FELIX, R. P. B. Desenvolvimento de uma técnica ultrassônica para avaliar teores de óleo e graxa em efluentes de biocombustíveis. **Química Nova**. V. 38, p.1339-1344, 2015.
- SOTO, M, L. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**. V. 105, p. 1-27, 2011.
- THOMAS, J.E. Fundamentos de engenharia de petróleo. 2º ed. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2004.
- UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**. V. 308, p.438–462, 2017.
- VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, JÁ.A.P.; MELO, J.C.P.; FILHO, E.C.S.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**. V. 166, p. 1272-1278, 2009.
- VILLAR, M. V.; GÓMEZ-ESPINA, R.; GUTIÉRREZ-NEBOT, L. . Basal spacings of smectite in compacted bentonite. **Applied Clay Science** V. 65-66, p. 95-105, 2012.

- WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment . **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. V. 62, p. 131-140, 2005.
- WANG, J.; QUIN, L.; LIN, J.; ZHU, J.; ZHANG, Y.; LIU, J.; BRUGGEN, B.V. Enzymatic construction of antibacterial ultrathin membranes for dyes removal. **Chemical Engineering Journal**. V. 323, p. 56-63, 2017
- WENDIMU, G.; ZEUGE, F.; MULUGETA, E. Aluminium-iron-amended activated bamboo charcoal (AIAABC) for fluoride removal from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**. V. 16, p. 123-131, 2017.
- WILLIAMS, S. e LONG, T. E. Recent advances in the synthesis and structure–property relationships of ammonium ionenes. **Progress in Polymer Science**. V. 34, p. 762-782, 2009.
- WILLIAMS, G.; SALAS-DE-LA-CRUZ, D.; WINEY, K. I.; LONG, T. E. Ionene segmented block copolymers containing imidazolium cations: Structure–property relationships as a function of hard segment content. **Polymer**. V. 51, p. 1252-1257, 2010.
- WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling**. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, 2012.
- WU, F.; HUANG, C-L.; ZENG, J-B.; LI, S-L; WANG, Y-Z. Synthesis and characterization of segmented poly(butylene succinate) urethane ionenes containing secondary amine cation. **Polymer**. V. 55, p. 4358-4368, 2014.
- WU, Y.; QI, H.; LI, B.; ZHANHUA, H. Novel hydrophobic cotton fibers adsorbent for the removal of nitrobenzene in aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**. V. 155, p. 294-302, 2017.
- WUANG, G.; ZHANG, S.; HUA, Y.; SU, X.; MA, S.; WANG, J.; TAO, Q.; WANG, Y.; KOMARNENI, S. Phenol and/or Zn²⁺ adsorption by single- or dual-cation organomontmorillonites. **Applied Clay Science**. V. 140, p. 1-9, 2017.
- XIE, M.; NGHIEM, L. D.; PRICE, W.E.; ELIMELECH, M. Relating rejection of trace organic contaminants to membrane properties in forward osmosis: Measurements, modelling and implications. **Water Research**. V. 49, p. 265-274, 2014.
- YOO, J-C.; LEE, C.; LEE, J-S.; BAEK, K. Simultaneous application of chemical oxidation and extraction processes is effective at remediating soil Co-contaminated with petroleum and heavy metals. **Journal of Environmental Management**. V. 186, p. 314-319, 2017.

-
- YOUNKER, J. M. e WALSH, M. E. Impact of salinity and dispersed oil on adsorption of dissolved aromatic hydrocarbons by activated carbon and organoclay. **Journal of Hazardous Materials**. V. 269, p. 562-569, 2015.
- ZABAT, M.; HARBA, R.; DAMME, H. V. Fractal analysis of surface roughness of montmorillonite clay self-supported films: Effects of exchanged cations and of mechanical tensile stress. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 486, p. 38-44, 2015.
- ZAMBIANCHI, M.; DURSO, M.; LISCIO, A.; THEOSSI, E.; BETTINI, A.; CAPOBIANCO, M.L.; ALUIGI, A.; KOVTUN, A.; RUANI, G.; CORTICELLI, F. Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water. **Chemical Engineering Journal**. V. 326, p. 130-140, 2017.
- ZHANG, L.; ZHANG, B.; WU, T.; SUN, D.; LI, Y. Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 484, p. 118-129, 2015.
- ZHANG, J.; TIAN, D.; LIN, M.; YANG, Z.; DONG, Z. Effect of resins, waxes and asphaltenes on water-oil interfacial properties and emulsion stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 507, p. 1-6, 2016.
- ZHAO, Q.; CHOO, H.; BHATT, A.; BURNS, S. E.; BATE, B. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. **Applied Clay Science**. V142, p. 2-20, 2017
- ZHOU, L-C.; MENG, X-G;FU, J-W.; YANG, Y-C.; YANG, P.; MI, C. Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan. **Applied Surface Science**. V. 292, p. 735-741, 2014.