

Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos

K. R. O. Pereira¹; M. G. F. Rodrigues²; F. R. Valenzuela Diaz^{1*}

¹Escola Politécnica da Universidade de São Paulo / Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais / LMPSol – Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos
Rua do Lago, 250 - Cid. Universitária, São Paulo-SP, Brasil.

²Universidade Federal de Campina Grande / Departamento de Engenharia Química / LABNOV – Laboratório de Novos Materiais
Av. Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó, Campina Grande-PB, Brasil.

(Recebido em 25/04/2007; revisado em 15/06/2007; aceito em 29/12/2007)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

As argilas organofílicas têm sido sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica, pela adição de sais quaternários de amônio a dispersões aquosas de bentonitas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se, o máximo possível, umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos. Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita sódica, passando de hidrofílica para organofílica. O método de preparação convencional de argilas organofílicas, utilizado no LMPSol, é realizado em etapas sucessivas, necessitando-se de três dias para obtenção destas argilas. Com isso, a proposta deste trabalho é diminuir o tempo de preparação para um dia, sem comprometer a eficiência e qualidade da amostra preparada.

Palavras-chave: Bentonitas; argilas organofílicas; síntese

Abstract:

Organophilic clays have been synthesized from sodium bentonites, which are highly hydrophilic clays by the addition of quaternary ammonium salts, to aqueous dispersions of sodium bentonites. In these dispersions the elementary layered clay particles should be in high delamination state, separated of the others (and not piled up), facilitating the introduction of the organic compounds in the interlayer spaces. The organic ammonium cation substitutes the sodium cation in the interlayer spaces of the bentonite, passing the clay from hydrophilic to organophilic. The conventional preparation method of organophilic clays in LMPSol is accomplished in successive stages, generally being needed three days for obtaining these clays. The aim of this work is to reduce the time of preparation to one day, without reducing the efficiency and quality of the prepared samples.

Keywords: Bentonites; organophilic clays; synthesis

* E-mail: : kleberson.pereira@poli.usp.br (K. R. O. Pereira)

1. Introdução

Desde os tempos imemoráveis, argilas sob a forma de lama ou sob a forma de tijolos de lama, misturadas com folhas e secas ao sol, foram usadas na construção de habitações e monumentos [1].

Embora não aparente, as argilas são constituídas por minúsculos cristais lamelares que formam grãos menores que 0,1 mm. Com adição de água e agitação os grãos podem ser desfeitos obtendo-se dispersões coloidais. Na determinação de sua composição química aparecem como elementos essenciais a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e outros, como também quantidades variáveis de água de constituição [2].

Bentonitas são argilas compostas predominantemente por argilas esmectíticas, geralmente montmorilonitas, e caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1. Substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha de tetraedros e Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na folha de octaedros acontecem na formação geológica das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas [3]. Essa carga negativa é compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar [4]. Quando há preponderância de um tipo de cátion, por exemplo sódio ou cálcio a bentonita é chamada pelo cátion como sódica ou cálcica; quando não há preponderância de um tipo de cátion a bentonita é chamada de policatiônica. Segundo Souza Santos [5], importantes e diversificadas são as aplicações tecnológicas e industriais das bentonitas sódicas, entre os vários usos, destaca-se ultimamente um de grande importância que é na obtenção de argilas organofílicas.

Souza Santos [6] afirma que a preferência quanto

ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais: isso faz com que as reações de intercalação sejam rápidas e que as trocas sejam 100 % completas; de outro lado, a expansão que ocorre na distância interplanar basal permite seu estudo preciso por difração de raios-X.

A quase totalidade dos compostos industriais argilas + substâncias orgânicas foram sintetizados com bentonitas e sais quaternários de amônio [6]. A Figura 1 apresenta um esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas, partindo-se de bentonita policatiônica, como as encontradas no Brasil, a qual é submetida a procedimento de troca catiônica por sódio.

Argilas organofílicas possuem grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas [7]. Tem grande utilidade como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; nas indústrias de fundição de metais, aditivos reológicos de lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e devido a afinidade que possuem por compostos orgânicos, estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos. Podendo ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicada para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos [8], tratamento de efluentes, derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimento de aterros [9,10]. Atualmente vem sendo amplamente pesquisadas e começam a ser utilizadas (com índices previstos de crescimento exponenciais) na obtenção de nanocompósitos polímero/argila.

Os primeiros trabalhos de obtenção de argilas organofílicas no Brasil, do nosso conhecimento, foram efetuados no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos – LMPSol

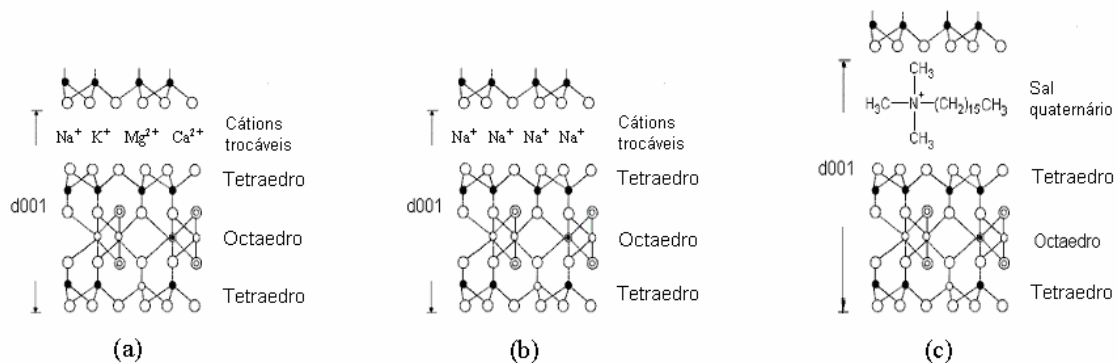


Figura 1. Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura de argila monocationica; e (c) esquema de argila organofílica.

[11] no início da década de 1990. Nesses estudos o tempo de preparação para cada amostra era de três dias. O objetivo deste trabalho é obter e caracterizar argilas organofílicas a partir de uma argila esmectítica natural e dois sais quaternários de amônio, comparando-se os dois métodos quanto à capacidade das argilas obtidas em inchar em diversos solventes orgânicos.

2. Materiais e métodos

Amostra

Foi utilizada uma amostra de bentonita de cor chocolate, proveniente da jazida Primavera - Boa Vista/PB; fornecida, na forma de aglomerados, pela Bentonit União Nordeste (BUN), empresa situada no distrito industrial da cidade de Campina Grande/PB.

Sais quaternários

Foram utilizados 2 sais quaternários de amônio:

1 – Cloreto de hexadecil trimetil amônio (com nome comercial de Genamin CTAC-50, fornecido pela Clariant).

2 – Cloreto de alquil benzil dimetil amônio (com nome comercial de Arquad-B50, fornecido pela Akzo).

Método

Na obtenção das argilas organofílicas foram utilizadas duas metodologias:

A primeira é a *metodologia convencional* adotada por Valenzuela-Díaz [12], a amostra obtida a partir desta preparação foi denominada de AOMC e as etapas estão abaixo descritas:

- Preparação de dispersão aquosa a 4 % em peso de argila.
- Adição de solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3), na proporção de 100 meq/100 g argila.
- Repouso em temperatura ambiente por 24 h.
- Agitação mecânica e adição do sal quaternário de amônio na proporção de 100 meq/100 g argila.
- Repouso em temperatura ambiente por 24 h.
- Filtragem a vácuo e secagem a 60 °C.

A segunda metodologia é proposta a partir da convencional, diminuindo-se o tempo de preparação para um dia, eliminando-se os repousos por 24 horas após a adição do carbonato de sódio e após a adição do sal quaternário de amônio. É denominado *método direto* e a amostra obtida desta preparação foi denominada AOMD.

A amostra natural, bem como as preparadas pelos dois métodos, foi caracterizada pelas seguintes técnicas:

Caracterizações

Difração de Raios-X

O difratômetro utilizado é da marca Philips, modelo X'PERT MPD, com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre e varredura entre ângulos de 2° a 90° (2 θ).

Espectroscopia na Região do Infravermelho

As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr e analisadas em comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} através de analisador MAGNA 560 ESPS Nicolet.

Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster foi realizado segundo Valenzuela-Díaz [11] e consistiu em adicionar, lentamente e sem agitar, 1,00 g de argila a 50 mL do solvente contido em proveta graduada. Após 24 horas de repouso mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação) e agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos. Após 24 horas de repouso, mediu-se novamente o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação).

Os solventes utilizados no teste foram: gasolina, querosene, Diesel e tolueno.

3. Resultados e discussão

A Figura 2 apresenta os difratogramas da amostra como recebida e tratadas com os sais quaternários 1 e 2.

Nos difratogramas de raios-X da argila bentonítica natural e tratada com sais quaternários 1 e 2, observam-se picos característicos desta argila, que tem como argilomineral predominante esmectita^[5]. Os resultados de espaçamento basal (d_{001}) são de 15,2 Å para amostra natural e 20,6 Å tanto para amostra obtida pelo método convencional quanto direto utilizando o sal quaternário 1.

No caso das amostras obtidas com o sal quaternário 2 pelo método convencional, o espaçamento basal foi de 17,6 Å e para amostra obtida pelo método direto o valor da distância interplanar foi de 17,2 Å.

O aumento expressivo na d_{001} das amostras obtidas com os sais quaternários 1 e 2 pelos dois métodos, evidencia a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila.

Os espectros na região do infravermelho da amostra natural e tratadas com sais quaternários 1 e 2 estão apresentados na Figura 3.

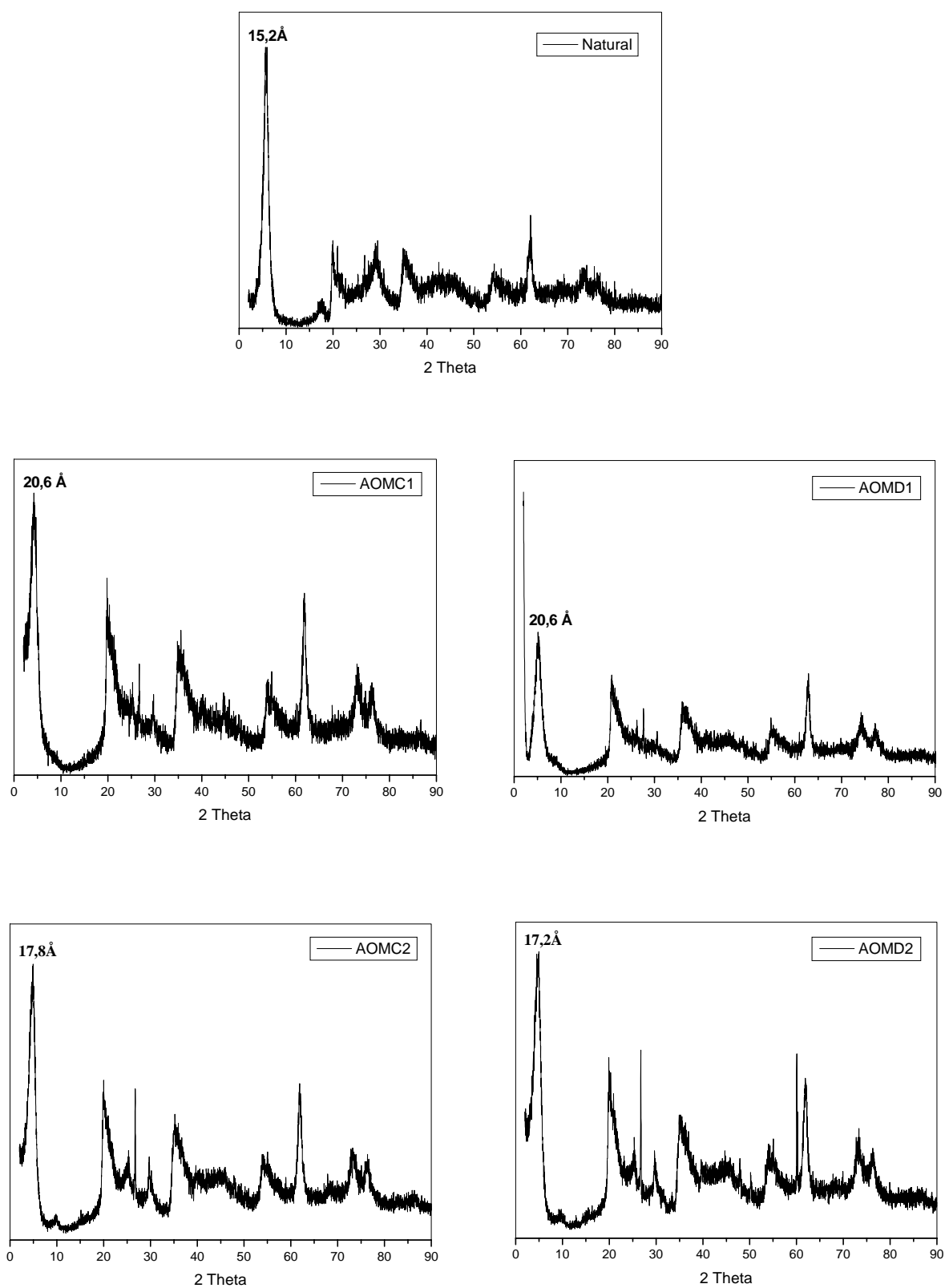


Figura 2. Difratomogramas de Raios-X da amostra como recebida e tratadas com sais quaternários 1 e 2 (método convencional – AOMC e método direto – AOMD).

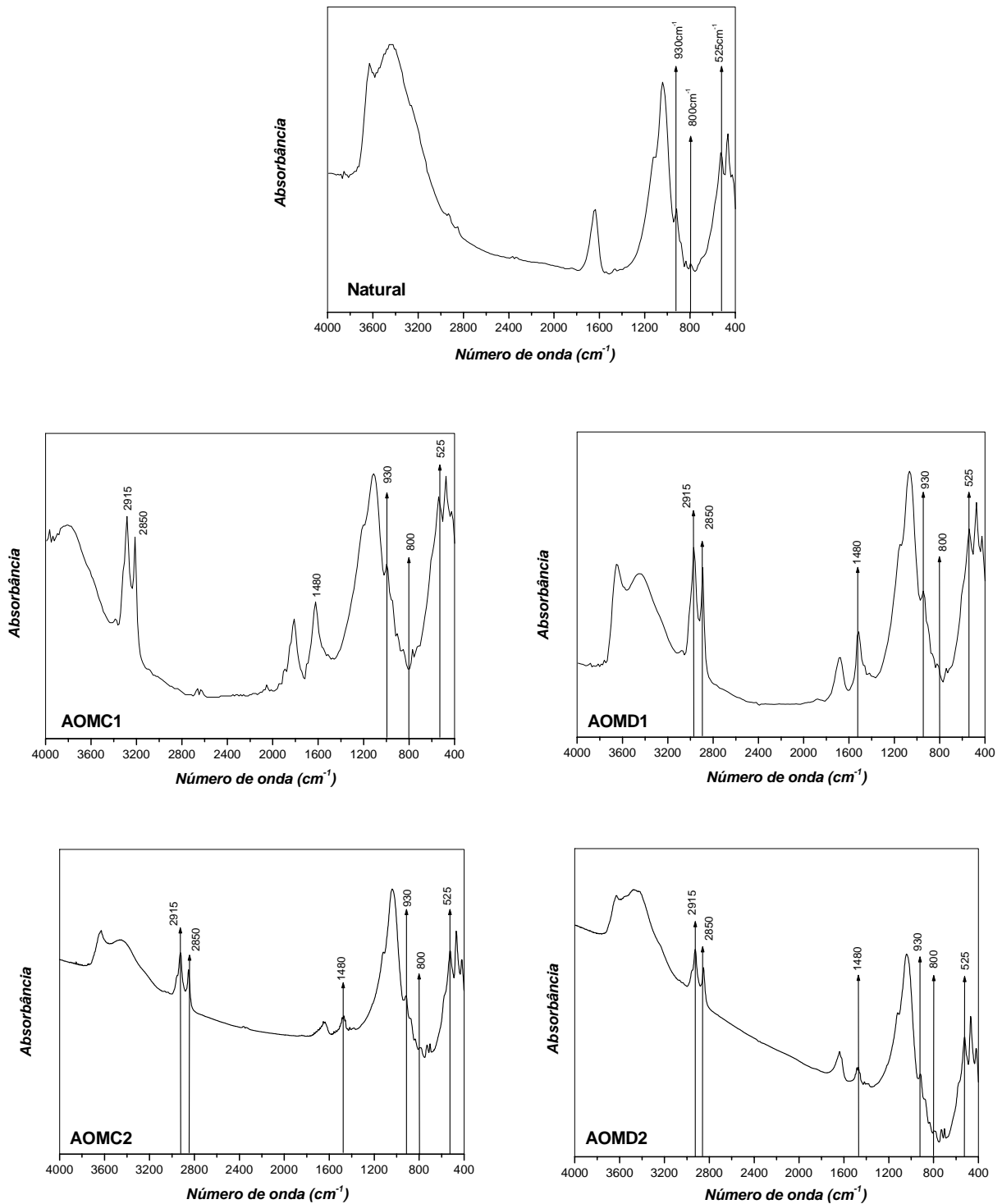


Figura 3. Espectros na Região do Infravermelho da amostra como recebida e tratada com sais quaternários 1 e 2 (método convencional – AOMC e método direto – AOMD).

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho das amostras tratadas, tanto pelo método convencional como direto, e mostram um par de bandas na faixa compreendida entre 2850 – 2930 cm^{-1} que indica a presença do grupo CH_2 [13]. A deformação angular assimétrica de grupos CH_3 ocorre na faixa de 1480 cm^{-1} . As bandas nas faixas de 930 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 525 cm^{-1} , são características das camadas octaédricas [14] e estão presentes em todas as amostras, ou seja, a estrutura da amostra foi mantida mesmo depois do tratamento.

A presença das bandas de transmissão devida aos grupos CH_3 e CH_2 nos espectros na região do infravermelho das amostras tratadas, evidenciam a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila (a argila foi lavada

com água e caso não tivesse ocorrido a intercalação o composto orgânico teria sido retirado junto com a mesma e os picos, possivelmente, não apareceriam).

Variações de intensidade entre os picos característicos podem ser devidas a pequenas diferenças de concentração de argila nas pastilhas de KBr.

No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotadas as seguintes avaliações (Tabela 1) para o teste de inchamento de Foster, estes valores são inferiores aos apresentados por Valenzuela-Díaz na sua Tese de Doutorado [12], e foram mudados dada a baixa incidência de valores acima de 10 mL/g nos estudos realizados nos últimos anos.

Tabela 1. Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não-inchamento	Igual ou inferior a 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	Acima de 8 mL/g

Fonte: Ramos Vianna et al. [13].

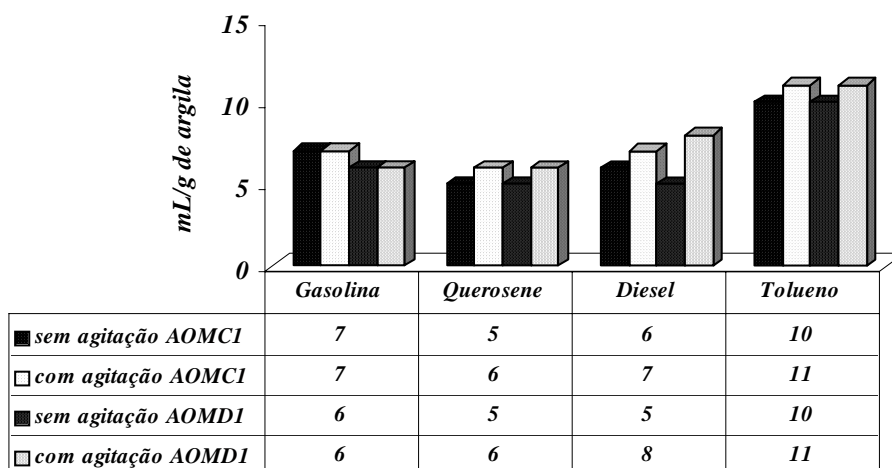


Figura 4. Inchamento de Foster da amostra tratada com o sal quaternário de amônio 1 através dos métodos de preparação convencional e direto.

Os resultados do teste de inchamento de Foster para amostra tratada com os sais quaternários 1 e 2 estão apresentados nas Figuras 4 e 5.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4, em relação à Tabela 1, observa-se que a amostra AOMC1 apresentou baixo inchamento

apenas no solvente querosene; apresentou médio inchamento (sem e com agitação) nos solventes Diesel e gasolina; e alto inchamento em tolueno (sem e com agitação). A amostra preparada com o

mesmo sal, porém pelo método direto (AOMD1), apresentou as mesmas características.

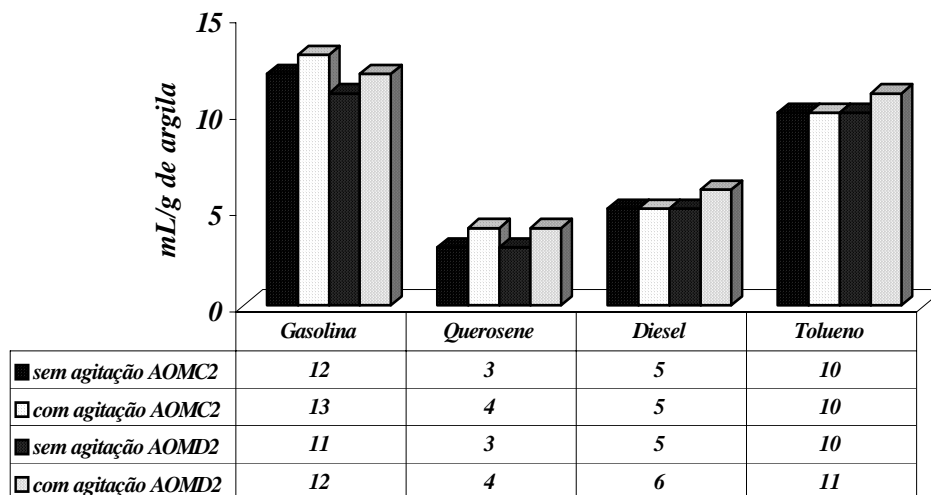


Figura 5. Inchamento de Foster da amostra tratada com o sal quaternário de amônio 2 através dos métodos de preparação convencional e direto.

Os resultados apresentados na Figura 5 mostram que a amostra obtida a partir do sal quaternário 2 pelo método convencional (AOMC2) apresenta baixo inchamento no solvente querosene e Diesel; e alto inchamento em gasolina e tolueno. No caso da amostra obtida com o mesmo sal pelo método direto (AOMD2), observam-se as mesmas características.

Ao relacionarmos o método utilizado, verifica-se que não houve diferença significativa nos inchamentos obtidos, apresentando, a amostra tratada pelo método direto, praticamente os mesmos inchamentos que a amostra tratada pelo método convencional.

4. Conclusões

Através das técnicas de Difração de Raios-X e Espectroscopia na Região do Infravermelho foi possível verificar a efetiva intercalação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da amostra estudada.

Observou-se que a distância interlamelar (d_{001}) dos materiais organofílicos obtidos foi a mesma, independentemente do tratamento utilizado, indicando que a forma na qual os cátions quaternários de amônio se posicionam (paralelas à superfície do argilomineral ou a um determinado

ângulo da mesma) entre as lamelas do argilomineral são iguais.

Em relação ao teste de inchamento de Foster, verifica-se a maior afinidade do sal quaternário Genamin CTAC-50 no solvente tolueno, enquanto que, a amostra preparada com sal quaternário Arquad- B50 apresentou maior afinidade com o solvente gasolina. Ao se relacionar o método de preparação, observa-se que as amostras preparadas, tanto pelo método convencional como direto, apresentaram praticamente o mesmo comportamento nos solventes estudados.

Em relação a metodologia utilizada, verificou-se que a proposta de uma metodologia que diminua o tempo de preparação foi efetuado com sucesso no sentido de obter-se materiais estruturalmente similares.

Agradecimentos

Ao CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro, a empresa Bentonit União Nordeste pelo fornecimento da amostra e as empresas Clariant e Akzo pelo fornecimento dos sais quaternários de amônio.

Referências

- [1] Gomes, C. F. *Argilas: o que são e para que servem*. 1ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 475p., 1988.
- [2] Lira Filho, D. P. de. *Perfil analítico da bentonita*. Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), boletim n. 4, 33p., 1973.
- [3] Shen, Yun-Hwei. *Preparations of Organobentonite Using Nonionic Surfactants*. Chemosphere. 44, p. 989-995, 2001.
- [4] Kozak, M.; Domka, L. *Adsorption of the Quaternary ammonium Salts on Montmorillonite*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003.
- [5] Souza Santos, P. de. *Ciência e tecnologia de argilas*. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, Brasil, v. 1, 2ª ed., 408p., 1989.
- [6] Souza Santos, P. de. *Ciência e tecnologia de argilas*. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, Brasil, v. 3, 2ª ed., 408p., 1992.
- [7] Franca, V. V.; Büchler, P. M. *Organoclays as adsorbents of organic compounds in residues*. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Porto Alegre-RS, Brasil, 1998.
- [8] Sheng, G. Y.; Boyd, S. A.. *Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites*. Clays and Clay Minerals, 46, p. 10-17, 1998.
- [9] José, C. L. V. *Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays*. International Latin-American Conference on Powder Technology, 3, 2001.
- [10] Ramos Vianna, M. M. G. *Estudo em escala de laboratório da adsorção de componentes orgânicos do vinhoto em argila organofílica*. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 89p., 2001.
- [11] Valenzuela-Díaz, F. R. *Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 256p., 1994.
- [12] Valenzuela-Díaz, F. R.. *Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay*. Key Materials, v. 189-191, p. 203-207, 2001.
- [13] Ramos Vianna, M. M. G.; José, C. L. V.; Pinto, C. A.; Büchler, P. M.; Valenzuela-Díaz, F. R. *Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos*. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1860-1871, São Paulo-SP, Brasil, 2002.
- [14] Mendioroz, S.; Pajares, J. A.; Benito, I.; Pesquera, C.; González, F.; Blanco, C. *Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment: change from H3 to H2 type of hysteresis*. Langmuir. v. 3, p. 676-681, 1987.