

Uso da Difração de Raios-X Para Controle do Processo de Organofilização

H. S. Ferreira^{1*}, A. B. Martins¹, H. C. Ferreira¹ e G.A Neves¹

¹Universidade Federal de Campina Grande - Departamento de Engenharia de Materiais

Centro de Ciências e Tecnologia - Av. Aprígio Veloso, 882 – CEP 58109-970 – Campina Grande – Paraíba - Fone –
83 3310 1182 – Fax – 83 3310 1178

(Recebido em 23/05/2006; revisado em 26/05/2006; aceito em 02/06/2006)

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

Resumo:

Argilas bentoníticas sódicas são naturalmente hidrofílicas e tem, por consequência, grande afinidade apenas a meios aquosos. Para sua utilização em meios orgânicos, faz-se necessário um tratamento de organofilização, através da adição de sais quaternários de amônio em substituição ao cátion Na⁺, de forma a torná-las liofílicas. A verificação da eficiência do processo de organofilização e da sua compatibilidade com os meios orgânicos são efetuadas através das interdependências entre o inchamento de Foster em meios orgânicos, e a viscosidade aparente de dispersões e a expansão da distancia interplanar basal determinada por difração de raios X, de forma a prever e a compatibilidade entre as argilas organofílicas com os meios orgânicos e a influencia do processo de organofilização das argilas organofílicas em estudo. Os resultados evidenciam a interdependência entre as variáveis estudadas sendo possível um controle do processo de organofilização pelo uso da difração de raios X.

Palavras-chave: Argilas organofílicas; expansão interplanar; viscosidade aparente.

Abstract:

The Na bentonite clays are hydrophilic and has, for consequence, great affinity only the water way. For use in organic ways, a treatment of organofilization becomes necessary, through the addition of quaternary ammonium salt in substitution cátion Na⁺, to become them liophilic. The verification of the efficiency of the process of organofilization and its compatibility with the organic ways is made through the relations between the Foster's swelling in organics ways, the apparent viscosity of dispersions and the expansion through X rays diffraction, to verify the compatibility between the organiphilic clays with the organic ways and its influence in the process of organofilization of clays in study. The results evidence the interdependence of the studied variables being possible the control of the organofilization process with use of the X ray diffraction.

Keywords: Organophilic clays; expansion; apparent viscosity.

* E-mail do autor: heber@labdes.ufcg.edu.br (H. S. Ferreira)

1. Introdução

As argilas esmectíticas são constituídas por argilominerais trifórmicos, di ou trioctaédricos do grupo da esmectita. Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica de Si por Al e nas posições octaédricas o cátion pode ser Al, Mg, Fe ou outros [1].

Além de adsorverem cátions inorgânicos e água em suas superfícies, as esmectitas podem adsorver moléculas orgânicas em posições interlamelares. Essas moléculas podem ser derivadas de amins, proteínas, ácidos e outros; elas substituem os cátions trocáveis formando camadas mono ou dimoleculares. Os cátions orgânicos fixados rigidamente à superfície externa podem reagir com outros compostos orgânicos. De acordo com o grau de substituição catiônica, o argilomineral pode adquirir um caráter parcialmente ou totalmente hidrofóbico, permitindo a síntese de materiais com propriedades bastante específicas. Essas argilas após reação com substâncias orgânicas são denominadas de argilas organofílicas [2].

Argilas organofílicas são argilas bentoníticas modificadas através de tratamentos específicos com sais quaternários de amônio. Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem inchar em meio orgânico. Portanto, devem ser do tipo organofílica. O dispersante específico associado à capacidade de inchar da argila organofílica dependerá do tipo de bentonita sódica utilizada como matéria-prima, do tipo de sal quaternário de amônio e do processo de obtenção da argila organofílica [3,4].

As bentonitas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de sais quaternários de amônio, primários, secundários, terciários ou quaternários, com 12 ou mais átomos de carbono [5,6]. O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonita sódica altamente delaminada, ou seja, cujas camadas encontram-se totalmente separadas facilitando a introdução de compostos orgânicos. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de dispersantes e facilidade de troca de cátions, sendo as bentonitas sódicas mais indicadas para as reações de troca com os sais de amônio [3].

Devido as suas características peculiares, as argilas organofílicas são amplamente utilizadas nas indústrias como agentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e no controle do meio ambiente (Lagaly, 1986). Recentemente, as argilas organofílicas estão sendo utilizadas como cargas na obtenção de nanocompósitos visando promover mudanças nas

propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas [7].

Neste trabalho verifica-se a eficiência do processo de organofilização através das relações entre o inchamento de Foster em meios orgânicos, e a viscosidade aparente de dispersões e a expansão da distancia interplanar basal determinada por difração de raios X.

2. Materiais e métodos

A argila bentonítica utilizada é uma variedade chamada localmente de chocolate, proveniente da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, PB.

Foi utilizada uma argila organofílica comercial chamada VG-69® fabricada pela MI Drilling, cedida pelo Laboratório de Petróleo da Petrobras (LaPet) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte no município de Natal, RN. Esta argila foi usada como elemento comparativo nos ensaios de viscosidade aparente com as argilas organofílicas obtidas neste trabalho.

Foram utilizados inicialmente 4 sais quaternários de amônio, com o objetivo de verificar a compatibilidade das argilas obtidas com todos eles com os meios líquidos orgânicos utilizados. Esta seleção foi feita através de ensaio de uma modificação do inchamento de Foster [8].

O Dodigem 1611® (cloreto de alquil dimetil benzil amônio) , o Praepagem WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio) e o Genamim CTAC-50ET® (cloreto de cetil trimetil amônio) foram gentilmente cedidos pela empresa fabricante CLARIANT, localizada São Paulo, SP.

O Cetremide® (brometo de cetil trimetil amônio), foi gentilmente cedido pela empresa fabricante VETEC, localizada no município de São Paulo, SP.

Foram utilizados como meios líquidos orgânicos dispersantes o óleo diesel marítimo, o éster e a parafina, gentilmente cedidos pela Petrobras.

Inicialmente seria utilizado apenas o óleo diesel marítimo, citado nas normas da Petrobras N-2258⁽⁹⁾ e N-2259 [10], como fase líquida, contudo verificou-se que este meio encontra-se em desuso pela própria Petrobras, em virtude de problemas ambientais. O éster e a parafina foram usados como substitutos devido a sua natureza menos poluente.

A preparação da argila organofílica tratada com os sais Dodigem®, Praepagem® e o Genamim® é similar. Foi adotado o seguinte procedimento: as dispersões aquosas com concentração de 4,86% e volume de 400mL foram acondicionadas em recipientes com e tratadas inicialmente com 63% do sal quaternário de amônio (12,3g de sal/19,4g de argila seca). A dispersão, agora

tratada, foi mantida sob agitação por 20min. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos em repouso à temperatura ambiente por 24h. Após esse período, o material obtido foi filtrado e lavado a vácuo para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 1.500mL de água deionizada empregando funil de Buchner com Kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo, onde foi utilizado papel de filtro comum e vácuo com 700 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até se obter materiais pulverulentos que foram passados em peneira ABNT n° 200 (0,074mm) para serem posteriormente caracterizados e dispersos [11].

Para a obtenção das argilas organofílicas utilizando o sal Cetremide®, as dispersões aquosas com concentração de 4,86% e volume de 400mL foram acondicionadas em recipientes. Estes recipientes foram aquecidos até a temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Em seguida, o 27% de Cetremide® (5,3g de sal/19,44g de argila seca) foi adicionado aos poucos e com agitação mecânica concomitante contínua onde permaneceram por 20min. Passado este tempo, os recipientes foram fechados e mantidos em repouso à temperatura ambiente por 24h. Depois desse tempo, seguiu-se o mesmo procedimento de filtração, desaglomeração e classificação granulométrica descrito no item anterior [11].

As argilas organofílicas obtidas foram submetidas ao ensaio de inchamento de Foster [8] a fim de se determinar quais teriam melhor compatibilidade com os solventes utilizados. As argilas com melhores resultados foram tratadas com teores de sais mais elevados para que se obtivesse a maior expansão (DRX) com o menor teor de sal orgânico.

O teste de inchamento de Foster [8] foi realizado segundo indicações de Valenzuela Diaz [11].

Em uma proveta de 100mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de bentonita organofílica a 50mL do dispersante a ser estudado. O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Depois a argila foi mecanicamente agitada, com bastão de vidro, durante 10min ao líquido, sendo em seguida o sistema novamente deixado em repouso por mais 24h e então efetuada a leitura do inchamento com agitação.

Valores iguais ou inferiores a 2mL/g foram considerados como não inchamento; de 3 a 5mL/g como inchamento baixo; de 6 a 8mL/g como inchamento médio e acima de 8mL/g como inchamento alto. Este método mostra a compatibilidade do meio estudado com as argilas organofílicas obtidas com os diversos sais.

Isto permitiu a seleção dos dois melhores sais que foram estudados neste trabalho.

A difração de raios X foi realizada em equipamento XRD 6000 da Shimadzu no Laboratório de Cerâmica da UACEMA/UFCG. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de $2^{\circ}/\text{min}$ e passo de $0,02^{\circ}$. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 [12].

Por fim as dispersões base óleo foram preparados da seguinte forma: em um copo do agitador Hamilton Beach N5000 foram adicionados 336mL do meio líquido orgânico que é a base da dispersão (óleo diesel marítimo, éster ou parafina) e o agitador foi ligado. Sob agitação contínua foram adicionados 84mL de uma solução saturada de NaCl (PA), e a agitação mantida por 5 min. Esta emulsão é chamada de lama base. Depois foi adicionada a argila organofílica (2,4g de argila organofílica/420 mL de lama base), e a agitação mantida por 20 min. Depois de preparado, o fluido foi depositado em uma estufa rotativa aquecida a 66°C para envelhecimento por 16h.

Após as 16h na estufa o fluido foi retirado e agitado por mais 5min no agitador Hamilton Beach N5000 à 17000 rpm, sendo transferido para um copo térmico aquecido a 46°C . Quando o equilíbrio foi atingido a dispersão foi colocada em um viscosímetro FANN 35A por 1min e então foi medida a deflexão do ponteiro, a 600 rpm, e calculada a viscosidade aparente (VA). O procedimento foi repetido para 6g de argila organofílica/420 mL de lama base, 9,6g de argila organofílica/420 mL de lama base e 13,2g de argila organofílica/420 mL de lama base, de acordo com a norma da Petrobras N-2258⁽⁹⁾ e N-2259 [10].

3. Resultados e discussão

A Figura 1 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate tratadas com os sais orgânicos comparados com a argila comercial VG-69®.

Analisando a Figura 1 que mostra os resultados de inchamento das argilas organofílicas naturais verifica-se que argilas tratadas com os sais Dodigem® (63%), Cetremide® (27%) e Genamin® (63%) apresentaram boas interações apenas com o éster e pouca ou nenhuma interação com o óleo diesel marítimo e parafina. O Praepagem® (63%) apresentou sempre grandes inchamentos em todos os dispersantes com exceção da parafina embora com melhor resultados deste dispersante, o que indica boa afinidade com os dispersantes estudados.

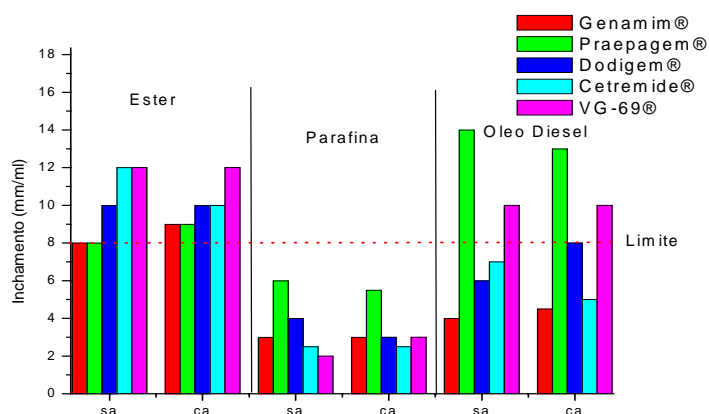


Figura 1 – Resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate tratadas com os sais orgânicos comparados com a argila comercial VG-69® (sa-sem agitação / ca-com agitação).

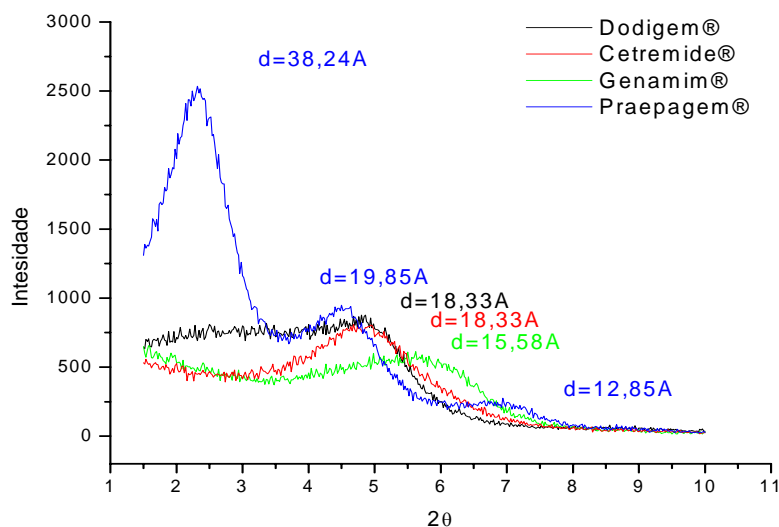


Figura 2 – Difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate tratada os sais orgânicos.

Comparando-se estes resultados com os inchamentos obtidos pela argila industrializada VG-69® para o éster, a VG-69® foi sempre superior. Para a parafina, apresentou os menores inchamentos em relação aos demais sais, demonstrando também pouca afinidade. Para o óleo diesel marítimo a VG-69® apresentou resultados apenas inferiores ao Praepagem® [13,14].

A Figura 2 mostra os resultados das difrações de raios X das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate. Analisando os difratogramas da Figura 2 verifica-se que as argilas naturais tratadas com os sais Dodigem®(63%) e Cetremide®(27%) apresentaram valores da distância interplanar basal expandida muito

próximos, passando de 13,74Å para 18,33Å. A argila tratada com Genamim®(63%) apresentou pouca expansão, e a distância interplanar basal subiu para apenas 15,58Å. A argila tratada com o Praepagem®(63%) apresentou comportamento diferenciado com uma grande expansão elevando a distância para 38,24Å, um segundo pico aparece com distância de 19,85Å e um terceiro com distancia 12,85Å característico das esmectitas. Estes três picos evidenciaram que provavelmente temos duas expansões com duas diferentes orientações de moléculas, devido a intercalação do cátion quaternário de amônio e o último indica a não penetração do sal, permanecendo a distancia interplanar original [13,14].

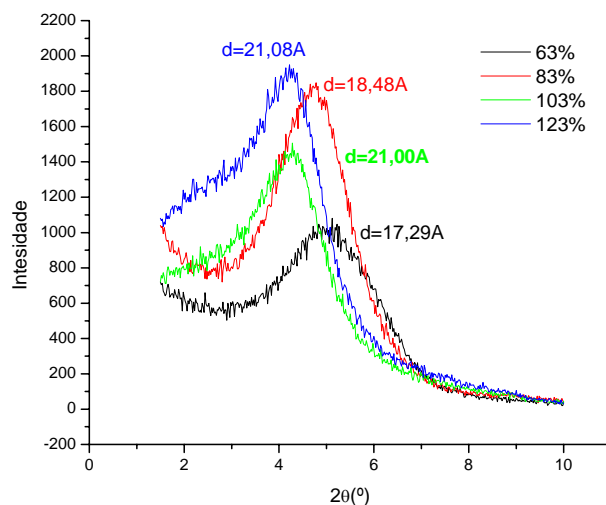


Figura 3 - Difratoogramas das argilas tratadas com o Genamim® com teores entre 63% e 123%.

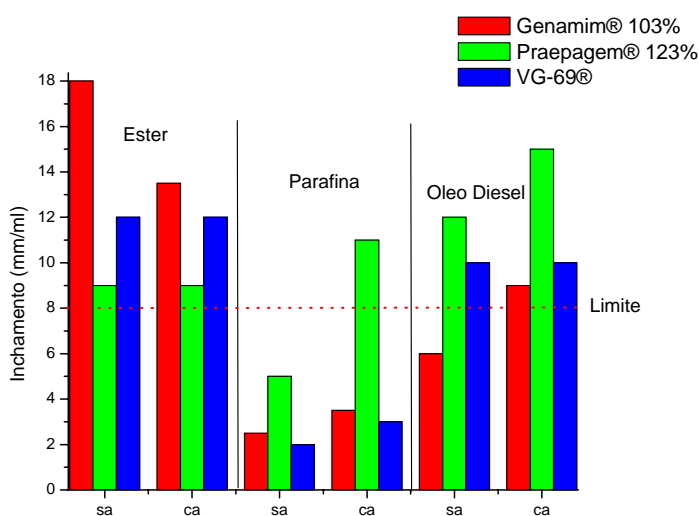


Figura 4 - Difratoogramas das argilas tratadas com o Praepagem® com teores entre 63% e 123%.

Com base nos dados apresentados das argilas organofílicas apenas as que apresentaram melhores valores de inchamento de Foster (Genamim® e Praepagem®) foram novamente tratadas com teores de sais variando agora entre 83% e 123%, dessa forma pudemos escolher o teores que obtém a maior expansão.

A Figura 3 os difratogramas das argilas tratadas com o Genamim® com teores entre 63% e 123%.

Analisando os difratogramas da Figura 3 podemos observar que o aumento da distância interplanar basal ocorre juntamente com o aumento dos teores de sal orgânico; para 63% temos uma expansão para 17,29Å, para 83% uma expansão maior, passando para 18,48Å, e para os teores de sal de 103% e 123% uma expansão similar de 21Å devido a intercalação do cátion quaternário de amônio. A partir destes dados, tratamos a

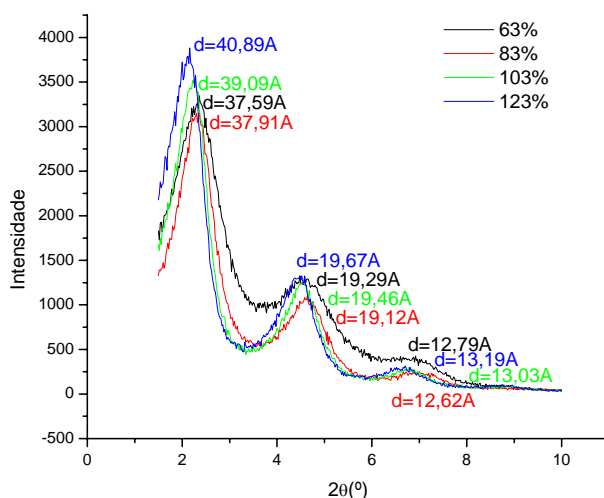


Figura 5 - Resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate tratadas com os sais orgânicos Genamim® e Praepagem® nos teores escolhidos comparados com a argila comercial VG-69®.

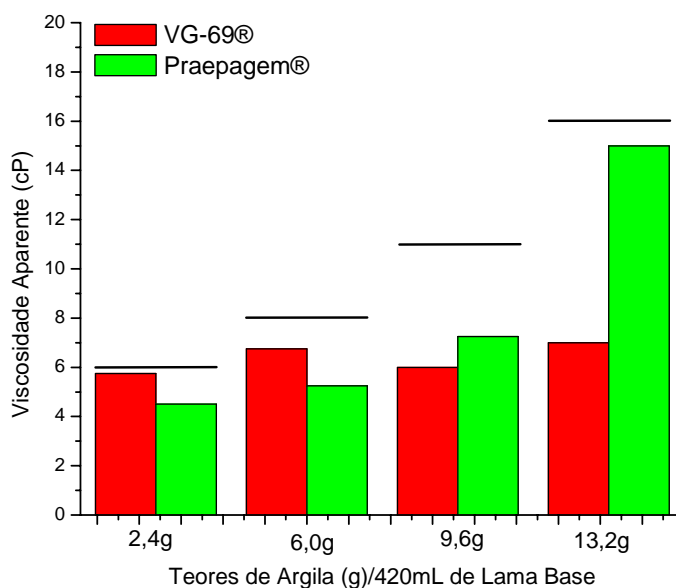


Figura 6 – Resultados de VA das dispersões obtidas com as argilas tratadas com o Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em parafina (limites normatizados em preto).

argila natural com 103% do Genamim®, pois apresentou a melhor expansão com o menor teor de sal [13,14].

A Figura 4 mostra os difratogramas das argilas tratadas com o Praepagem® com teores entre 63% e 123%.

Analisando os difratogramas da Figura 4 podemos observar novamente que o aumento da distância interplanar basal ocorre juntamente com o aumento dos

teores de sal orgânico para o pico principal, para 63% e 83% temos uma expansão cerca para 37,5Å, para 103% temos uma expansão maior, passando para 39,09Å, e para o teor de sal de 123% temos uma expansão de 40,89Å devido a intercalação do cátion quaternário de amônio [13,14].

O segundo pico em todos os casos ficou em torno de 19Å devido a intercalação do cátion quaternário de

amônio e o terceiro em todos os casos também, em torno de 13Å. A partir destes dados, tratamos a argila com 123% do sal organico Praepagem®, que apresentou melhores resultados de expansão [13,14].

A Figura 5 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate tratadas com os sais orgânicos Genamim® e Praepagem® nos teores escolhidos comparados com a argila comercial VG-69®.

Analisando a Figura 5 que mostra os resultados das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate tratadas com o Genamim® (103%) e o Praepagem® (123%) respectivamente verifica-se para o éster que a argila tratada com o Genamim® apresenta resultados de expansão bastante elevados. Para a parafina, apenas a argila tratada com Praepagem® apresentou bons resultados. Para o óleo diesel marítimo a argila tratada com Praepagem® ultrapassou o limite mínimo. Comparando-se estes resultados com os inchamentos obtidos pela argila industrializada VG-69® para o éster, a argila comercial obteve resultados entre as duas argilas estudadas. Para a parafina, apresentou os menores inchamentos em relação as demais argilas, demonstrando também pouca afinidade. Para o óleo diesel marítimo a VG-69® apresentou resultados intermediários entre as duas argilas estudadas [13,14].

A Figura 6 mostra os resultados de VA das dispersões obtidas com as argilas tratadas com o Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em parafina.

Analisando a Figura 6, observamos inicialmente a ausência de dados da argila organofílica tratada com Genamim®, isto se deve ao fato deste tipo de argila não apresenta compatibilidade com a parafina. Já tinha-se observado, através do inchamento de Foster, pouca interação com este dispersante, resultado este, confirmado uma vez que a argila tratada com Genamim® não tem afinidade química com a parafina, e sim com a solução saturada de NaCl, gerando um completa separação de fases [13,14].

Comparado-se os resultados obtidos com as dispersões obtidas a partir das argilas sintetizadas em laboratório com as dispersões obtidas com a VG-69®, sem levar em consideração os valores normatizados, observamos resultados um pouco inferiores para o teor de 2,4g de argila e sempre muito superiores para os teores de 6,0g, 9,6g e 13,2g de argila evidenciando uma melhor compatibilidade das argilas tratadas com o Praepagem® com a parafina. Deve-se salientar que os valores normatizados para viscosidade aparente foram especificados tendo como fase contínua o óleo diesel marítimo que tem viscosidade cerca de duas vezes maior

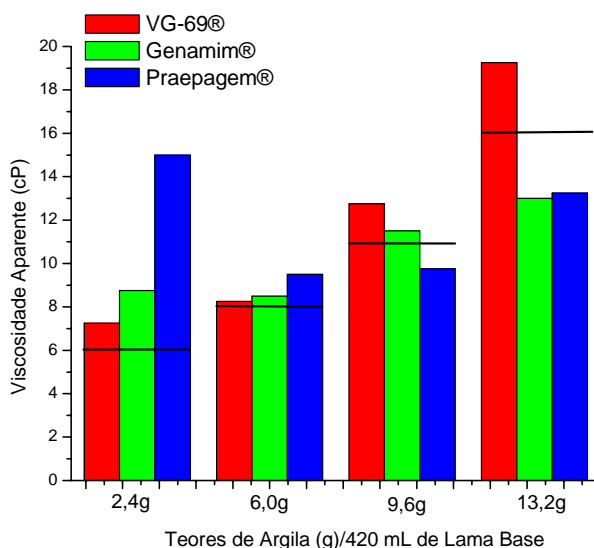


Figura 7 – Resultados de VA das dispersões obtidas com as argilas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em óleo diesel marítimo (limites noramntizados em preto).

com relação à parafina [13,14].

A Figura 7 mostra os resultados de VA das

resultados superiores as dispersões obtidas com as argilas tratadas com Genamim® e inferiores aos fluidos

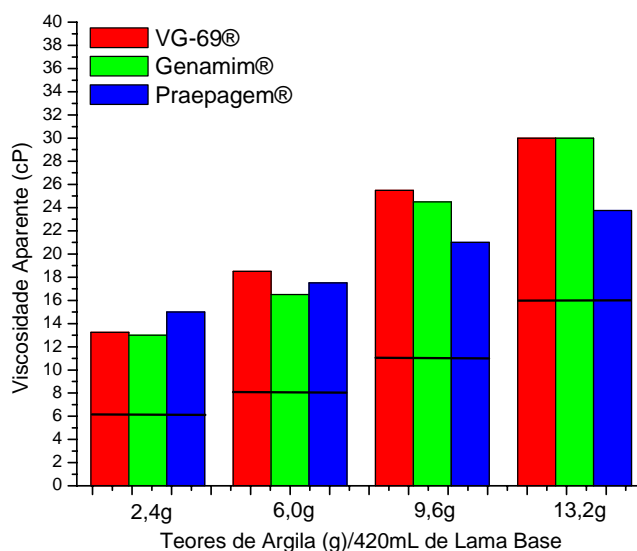


Figura 8 – Resultados de VA das dispersões obtidas com as argilas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em ester (limites normalizados em preto).

dispersões obtidas com as argilas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em óleo diesel marítimo.

Analisando a Figura 7, e comparando-se os resultados das dispersões obtidas com as argilas sintetizadas em laboratório com as obtidas com a VG-69®, sem levar em consideração os valores normalizados, observamos melhores resultados nos teores de 2,4g e 6,0g de argila para as dispersões obtidas a partir das argilas sintetizadas em laboratório e para os teores de 9,6g e 13,2g observamos que as dispersões obtidas com a argila VG-69® apresentaram resultados melhores e muito superiores para 13,2g [13,14].

A Figura 8 mostra os resultados de VA das dispersões obtidas com as argilas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em ester.

Analisando a Figura 8, todas as dispersões apresentaram resultados sempre acima dos limites normalizados. Como já citamos os valores normalizados para viscosidade aparente foram especificados para dispersões com o óleo diesel marítimo, e o ester possui viscosidade aparente cerca de duas vezes maior que o óleo diesel marítimo desse modo se compararmos os resultados das dispersões obtidas das argilas sintetizadas em laboratório com a obtida com a VG-69®, sem levar em consideração os valores normalizados, sempre a dispersão obtida a partir da argila VG-69 proporcionou

obtidos com as argilas tratadas com Praepagem® [13,14].

4. Conclusões

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, podemos chegar as seguintes conclusões:

- Através da difração de raios X verifica-se a efetiva troca do cátion Na^+ pelos cátions orgânicos dos sais quaternários de amônio;
- com os resultados de inchamento do Foster é possível prever qualitativamente a compatibilidade entre as argilas organofílicas e os meios dispersantes;
- as dispersões obtidas a partir das argilas organofílicas sintetizadas, em muitos casos, apresentam resultados de VA superiores a dispersões obtidas com a argila organofílica comercial VG-69®, evidenciando a eficiência dos tratamentos.

Referências

- [1] Grimshaw, R.W., The chemistry and physics of clays, 4 Ed, TechBooks, 1971.
- [2] Souza Santos, P., Tecnologia de argilas, Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.
- [3] Valenzuela Díaz, F. R., Obtenção de argilas

- organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio “ARQUAD 2HT-75”, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2 a 5 de julho de 1999.
- [4] Ferreira, H. S., Leal, K. E. A.; Sanatana, L. N., Costa, A. C. F. M.; Never, G. A.; Freire, W. A., Obtenção de argilas organofílicas através da adição de sal quaternário de amônio em argilas bentonitas sódicas, CD ROM dos Anais do 15º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2002.
- [5] Boyde, S. A., Mortland, M. M., Chiou, C. T., Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite, Soil Science Society. American Journal 54, p. 652-657, 1988.
- [6] José, C. L. V., Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays, International Latin-American Conference on Powder Technology v. 3, 2001.
- [7] Andrade, D. L. A. C. S., Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Química, Dezembro de 2003.
- [8] Foster, M. D., Geochemical studies of clay minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. Amer. Miner. 38, 994, 1953.
- [9] PETROBRAS, Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo, N-2258, 1997b.
- [10] PETROBRAS, Ensaio de argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo, N-2259, 1997a.
- [11] Valenzuela Díaz, F. R., Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.
- [12] International Center for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffraction File 02 (PDF-02), Release 2003.
- [13] Ferreira, H. S., Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo, Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB 2005.
- [14] Ferreira, H.S., Martins, A. B., Ferreira, H.C. e Neves, G.A., Controle do processo de organofilização. Uso da difração de raios X, Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, 2006.