APERFEIÇOAMENTO DA TÉCNICA DE OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS

S.S. Araújo[1], S.S. Araújo[1], L.H. de Carvalho[1], C.M.O. Raposo[2], S.M.L. Silva[1]

[1]Universidade Federal de Campina Grande - UAEMa
[2]Universidade Federal de Campina Grande - UAMG
Av. Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó - 58429-900 - Campina Grande-PB
Fone: 83 3310-1182 - Fax: 83 3310-1178
E-mail: E-mail: suedina@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

O presente estudo foi realizado visando aperfeiçoar a técnica de obtenção de argilas organofílicas a partir de argila proveniente de indústria local. Portanto, fatores ainda não bem entendidos no que se refere às argilas organofílicas foram otimizados e elucidados neste trabalho. Na preparação das argilas organofílicas uma bentonita predominantemente sódica, proveniente da Bentonit União Nordeste-Campina Grande/PB, foi purificada e organofilizada com sal quaternário de amônio, brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide), empregando condições variadas de preparação (tempo de mistura e teor de surfactante orgânico). Para efeitos de comparação utilizou-se também a montmorilonita sódica comercial (Cloisite Na^+), fornecida pela Southern Clay Products. Os dados de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX) indicaram que argilas organofílicas mais estáveis termicamente e com melhor relação custo/benefício podem ser preparadas empregando o menor tempo de mistura (30 min) e a menor quantidade de surfactante (equivalente a 100% da CTC da argila).

Palavras-chave: bentonita, sal quaternário de amônio, organofilização

INTRODUÇÃO

Argilas emectitas tais como montmorilonita (principal constituinte das bentonitas), são minerais largamente usados em muitas aplicações industriais devido a sua abundância natural, baixo custo, elevada capacidade de troca de cátions (CTC), capacidade de inchamento, propriedades de adsorção e grande área superficial[(1,2)]. Na forma natural, o excesso de carga negativa gerada pelas substituições isomórficas é balanceado por cátions inorgânicos tais como Na^+, Li^+ e Ca^{2+}. Visando obter um elevado grau de esfoliação, estes cátions

inorgânicos, presentes dentro das camadas das argilas, são trocados por cátions orgânicos, tornando a superfície da argila organofílica e mais compatível com líquidos orgânicos ou polímeros[3].

Argilas esmectitas modificadas organicamente (argilas organofílicas) podem ser usadas para uma vasta gama de aplicações: adsorventes, agentes de controle reológico, cosméticos, etc[4]. Mais recentemente, argilas organofílicas têm sido usadas como carga na preparação de nanocompósitos poliméricos e aproximadamente 70 % das argilas organofílicas produzidas são usadas para esta aplicação[5-9].

Procedimentos adequados para modificação orgânica de argilas são fundamentais para o sucesso na preparação de nanocompósitos poliméricos[3]. A modificação orgânica das argilas é comumente realizada por reação de troca catiônica com sais de amônio[10]. Cátions quaternários de amônio de fórmula geral $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2NRR']^+$, onde R and R' são grupos hidrocarboneto, têm sido tradicionalmente empregados para modificação orgânica de argilas[11,12].

Embora um grande número de estudos sobre modificação de argilas com sais quaternários de amônio tenha sido realizado, o tipo de argila organofílica obtida é altamente dependente da localização geológica da argila, composição e pureza bem como das condições de organofilização. Assim, o principal objetivo do presente estudo é analisar o efeito do tratamento de purificação de uma argila bentonita, proveniente de indústria local, e das condições de organofilização (tempo de mistura e teor de surfactante orgânico) no processo de intercalação e estrutura final das argilas organofílicas.

EXPERIMENTAL

Materiais

Três diferentes silicatos em camadas (argilas) foram investigados: bentonita sódica natural (Argel natural-AN, Bentonit União Nordeste-Campina Grande/PB), bentonita sódica purificada (Argel purificada-AP, Laboratório de Tratamento de Minérios/UFCG-Campina Grande/PB) e montmorilonita sódica natural (Cloisite® Na^+-CL, Southern Clay Products-Texas/USA). A capacidade de troca catiônica (CTC) das argilas AN, AP e CL, determinada de acordo com

a literatura[13], é de 92, 92 e 90 meq/100 g, respectivamente. Todas as argilas foram modificadas organicamente com sal quaternário de amônio brometo de cetil trimetil amônio ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$), de nome comercial Cetremide, fornecido pela Vetec.

Métodos

Purificação da Bentonita

Antes da etapa de organofilização, a bentonita AN foi purificada. A purificação foi conduzida no Laboratório de Tratamento de Minérios da UFCG, de acordo com o procedimento descrito previamente[14]. Após purificação a amostra foi lavada com água destilada e centrifugada a 2400 rpm por 15 min. Os sólidos obtidos foram secos a 60 ºC por 24 h, granulados e passados em peneira ABNT nº 325 (45 µm). A bentonita purificada foi codificada como AP.

Preparação das Argilas Organofílicas

As argilas AP e CL foram modificadas organicamente com o sal orgânico Cetremide (C) por reação de troca catiônica. Dispersões aquosas com 1% de argila foram aquecidas a aproximadamente 70 $\pm$ 5 ºC[15]. O surfactante, em quantidades equivalentes a 100 % e 140 % da capacidade de troca catiônica da argila, foi adicionado às dispersões aquosas mantidas sob agitação mecânica por períodos de 30 e 60 minutos a 3000 rpm. Terminado o tempo total de agitação, o aquecimento foi interrompido, o recipiente foi fechado e o sistema deixado em repouso por 24h à temperatura ambiente. Em seguida, as argilas modificadas organicamente foram filtradas e lavadas com água destilada para remover o excesso dos íons brometo. Por fim, foram secas a aproximadamente 60 ºC por 24 horas, em estufa com circulação de ar; desagregadas e passadas em peneira ABNT nº 325. As argilas AP e CL modificadas organicamente com o surfactante cetremide (C) foram codificadas como APOCx-y e CLOCx-y, onde x corresponde ao tempo em que a dispersão foi mantida sob agitação mecânica e, y a quantidade de surfactante empregada.

Caracterização

As argilas não modificadas e modificadas organicamente foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX).

Os espectros de absorção no infravermelho das argilas foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro Nicolet Avatar TM 360, com varredura de 4000 a 400 cm-1. Discos prensados de KBr/argila foram usados para caracterização.

As medidas de difração de raios X (DRX) foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação Cukα (λ = 1,5418 Å), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA. As argilas não modificadas organicamente (AN, AP e CL) foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 30,0º e as modificadas organicamente (APOx-y e CLOx-y) em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 12º a uma taxa de 2 º/min. As curvas de DRX foram usadas para determinar o espaçamento interlamelar médio do plano basal (d_{001}) das argilas não modificadas (natural e purificada) e modificadas organicamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros no infravermelho das argilas AN, AP e CL estão apresentados na Figura 1a. O espectro da bentonita AN mostra discretas bandas, de baixa intensidade, associada à presença de matéria orgânica em aproximadamente 2920 e 2850 cm^{-1}[16], podendo apenas ser visualizada mediante ampliação deste espectro (Figura 1b). Entretanto, no espectro ampliado da bentonita purificada AP (Figura 1c), não se verifica a presença destas bandas, sugerindo que o procedimento de purificação adotado neste estudo foi eficiente na remoção dos contaminantes orgânicos presente na bentonita AN.

Outra informação importante obtida a partir dos espectros no infravermelho das argilas AN, AP e CL, diz respeito à intensidade das bandas de absorção próxima de 3630 cm^{-1} e de 915 cm^{-1} (Figura 2), que são referentes aos grupos hidroxílicos internos, situados entre as folhas tetraédricas e

octaédricas do silicato e aos grupos hidroxílicos externos, situados nas arestas das camadas dos silicatos, respectivamente[17]. A intensidade das bandas a 3630 cm^{-1} (vibração de estiramento AlOH) e a 915 cm^{-1} (vibração angular ALALOH) segue: CL > AN > AP, indicando que a argila CL apresenta uma maior quantidade de alumínio e uma maior concentração de grupos hidroxila (sítios ácidos). Com base nestes resultados fica evidenciado que o tratamento de purificação resultou não só na remoção de matéria orgânica presente na bentonita AN, mas também na obtenção de uma argila com uma menor número de sítios ácidos (menor concentração de grupos hidroxila). Argilas organofílicas preparadas a partir da argila AP poderão exibir maior estabilidade térmica do que as preparadas a partir das argilas AN e CL. De acordo com Xie et al.[18] a quebra da ligação argila-surfactante pode ser facilitada pela maior concentração de sítios ácidos presentes no silicato.

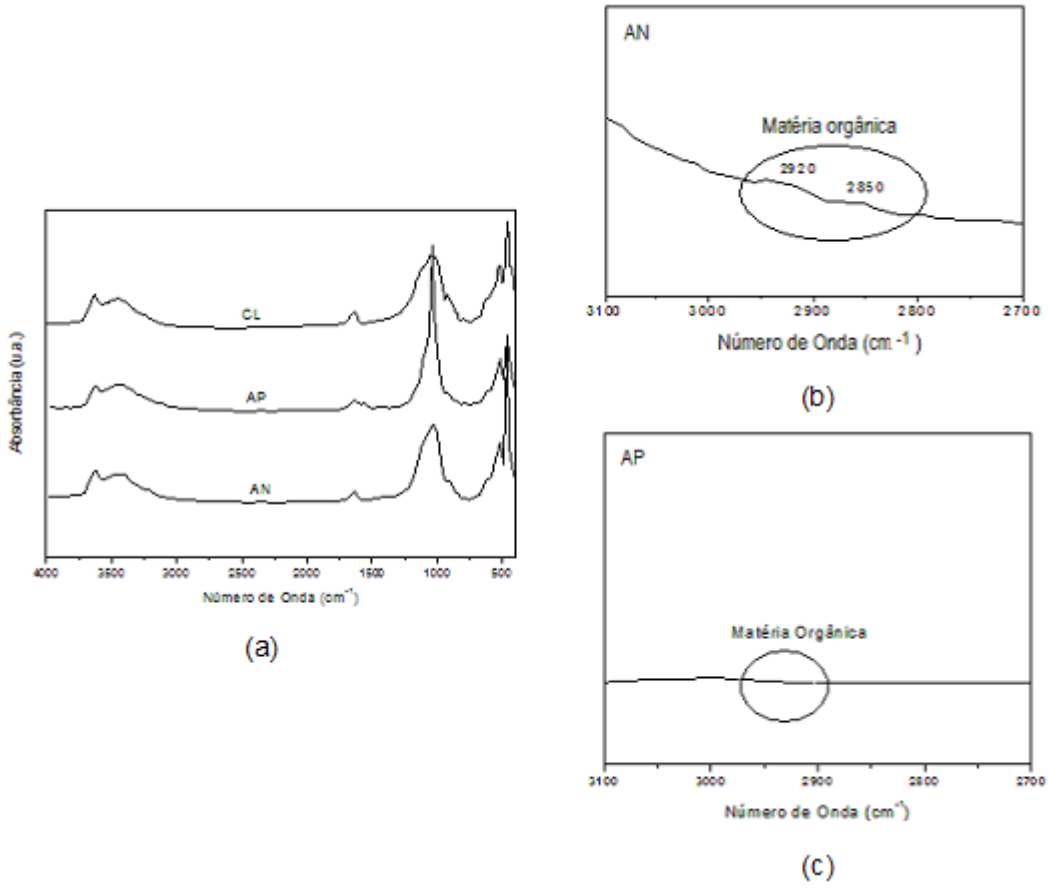


Figura 1 – Espectros no infravermelho das argilas: (a) AN, AP e CL, (b) ampliação da região da matéria orgânica para bentonita natural (AN) e (c) ampliação da região da matéria orgânica para bentonita purificada (AP).

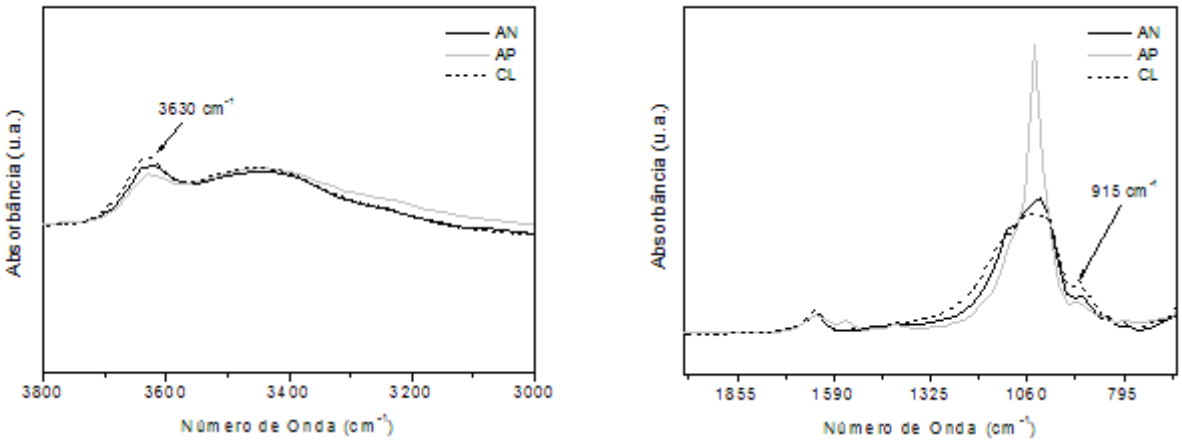


Figura 2 - Espectros no infravermelho das argilas AN, AP e CL.

A Figura 3 mostra os difratogramas das argilas AN, AP e CL. De acordo com estes difratogramas fica evidenciado que montmorilonita (M) é o argilomineral predominante das argilas. Caulinita (C) e quartzo (Q) estão presentes na bentonita AN como minerais associados[19]. O difratograma da bentonita purificada AP mostra uma redução considerável no teor de caulinita. Portanto, o tratamento de purificação da bentonita resultou não só na remoção de matéria orgânica e concentração de grupos hidroxila, mas também na redução do mineral caulinita. Além disso, observa-se que a estrutura da argila praticamente não variou com o procedimento de purificação. A morfologia da bentonita purificada AP é semelhante a da montmorilonita comercial (CL), embora a bentonita AP apresente um teor de quartzo um pouco superior ao apresentado pela argila CL.

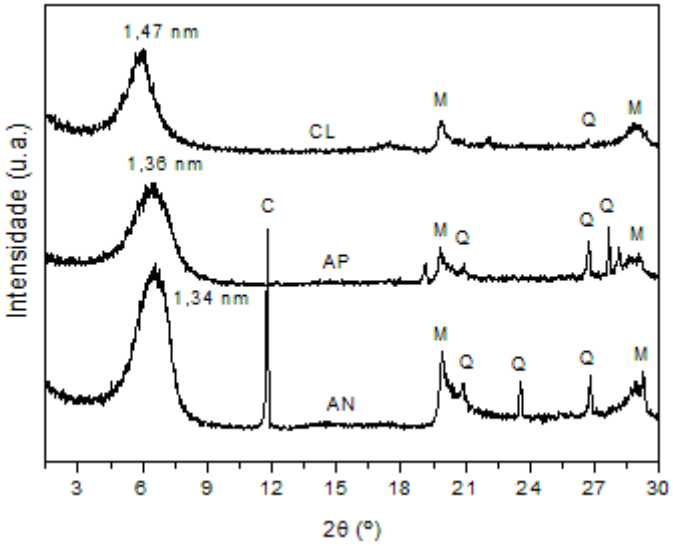
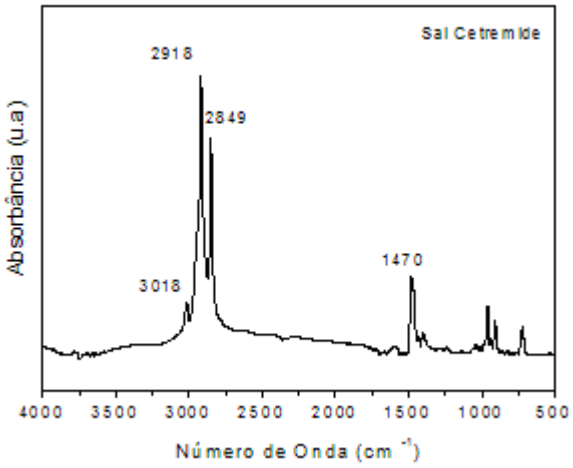


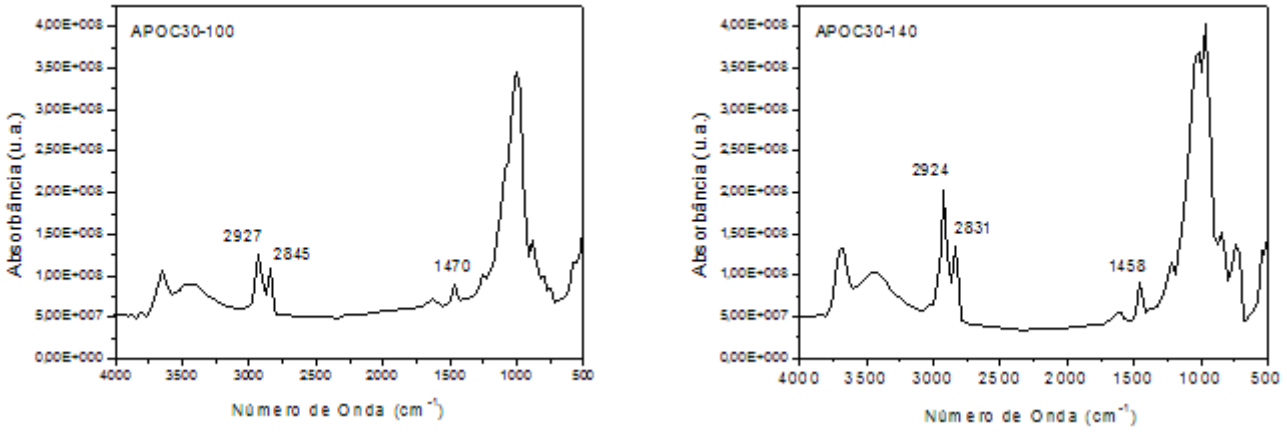
Figura 3 – Difratogramas das argilas não modificadas organicamente NA, AP e CL.

Visando avaliar a influência do tempo de mistura da dispersão argila/água/surfactante (30 e 60 min) e da quantidade de surfactante (100 e 140 % da CTC da argila) no processo de organofilização, a bentonita purificada (AP) foi organofilizada com o sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) nas referidas condições. Os espectros de FTIR do sal orgânico Cetremide e da bentonita purificada organofilizada sob as condições descritas estão apresentados nas Figuras 4.

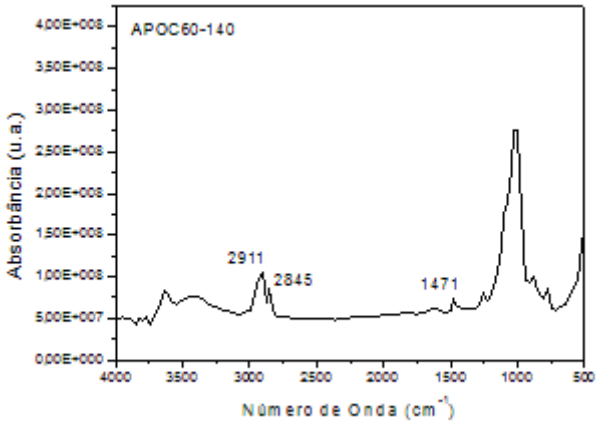
No espectro do sal Cetremide (Figura 4a) observa-se duas bandas intensas em 2918 cm^{-1} e 2849 cm^{-1}. Estas bandas são atribuídas aos modos de deformação assimétrica e simétrica do grupo CH_2. Observa-se também a presença de uma banda em 1470 cm^{-1} correspondente à deformação assimétrica dos grupos CH_3[20]. Comparando os espectros da bentonita AP modificada com quantidades de Cetremide equivalentes a 100 e 140 % da CTC da argila e misturada mecanicamente durante 30 min (Figura 4b) e da bentonita AP modificada com uma quantidade de Cetremide equivalente a 140 % da CTC da argila e misturada mecanicamente durante 60 minutos (Figura 4c) pode-se observar que os mesmos apresentam picos característicos do surfactante, independente das condições de preparação adotadas. Com base nestes resultados fica evidenciado que argilas organofílicas foram preparadas em todos os casos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4 – Difratogramas das argilas não modificadas organicamente NA, AP e CL.

Os difratogramas das argilas AP e CL modificadas organicamente com uma quantidade de Cetremide correspondente a 140 % da CTC da argila e

mantidas sob agitação mecânica durante 30 e 60 min estão mostrados na Figura 5. Os resultados confirmam a formação de argilas organofílicas visto que os valores da distância interplanar basal (d_{001}) das argilas AP e CL passaram de 1,36 nm e 1,47 nm (Figura 3) para 1,87 nm e 1,84 nm, respectivamente. De acordo com estes resultados fica evidenciado que o tempo de mistura adotado não afetou a distância interplanar basal e a morfologia das argilas organofílicas obtidas. Observa-se também que a argila AP apresenta características semelhantes à CL quando submetida às mesmas condições de organofilização.

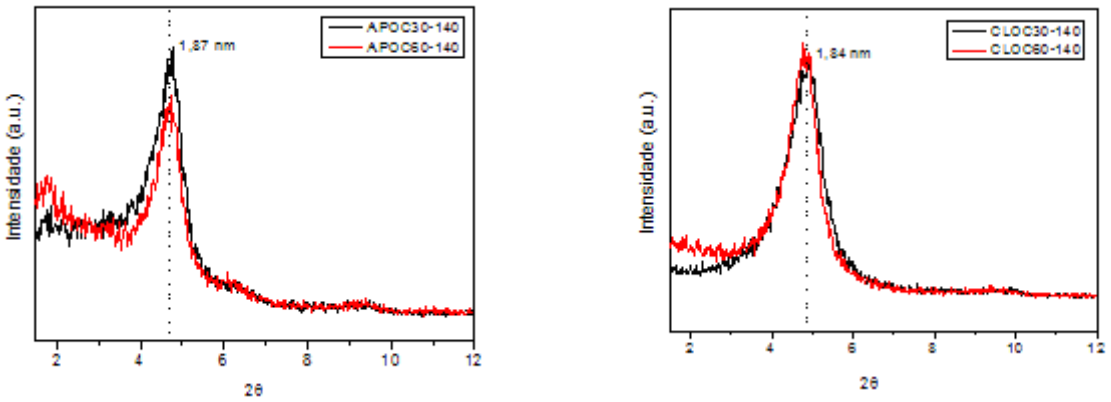


Figura 5 - Difratogramas das bentonitas: (a) AP modificada com uma quantidade de Cetremide equivalente a 140 % da CTC da argila e com tempos de mistura de 30 e 60 min (APOC30-140 e APOC60-140) e (b) CL modificada com uma quantidade de Cetremide equivalente a 140 % da CTC da argila e com tempos de mistura de 30 e 60 (CLOC30-140 e CLOC60-140).

Outro parâmetro de organofilização avaliado neste estudo foi à quantidade de surfactante utilizada na modificação orgânica das argilas AP e CL. Como o tempo de mistura praticamente não afetou na organofílização destas argilas, as dispersões das bentonitas foram preparadas e mantidas sob agitação mecânica por período de 30 minutos, adicionando-se quantidades de surfactante (Cetremide) equivalente a 100 e 140% da CTC da argila. Os difratogramas obtidos mostram que as referidas argilas foram efetivamente organofilizadas com o sal orgânico Cetremide (Figura 6), confirmando os dados de FTIR apresentados anteriormente (Figura 4). Assim como o tempo de mistura, o teor de surfactante também teve pouca influência nas características das argilas organofílicas obtidas. Com base nestes resultados, tempos menores de mistura e menores teores de surfactante são mais indicados para a

preparação de argilas organofílicas com boa relação custo/benefício. Além disso, teores menores de surfactante podem resultam em argilas organofílicas mais estáveis termicamente[21].

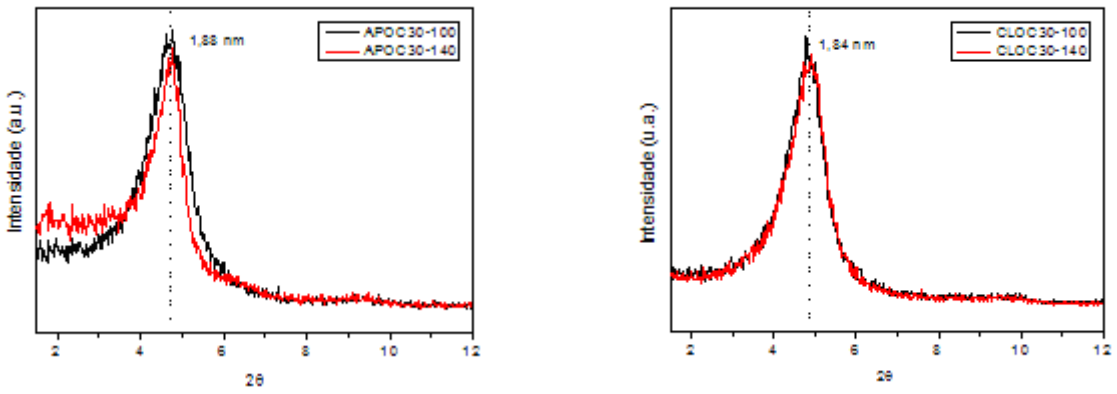


Figura 6 - Difratogramas das bentonitas: (a) AP modificada com uma quantidade de Cetremide equivalente a 100 e 140 % da CTC da argila e com tempo de mistura de 30 min (APOC30-100 e APOC30-140) e (b) CL modificada com uma quantidade de Cetremide equivalente a 100 e 140 % da CTC da argila e com tempo de mistura de 30 min (CLOC30-100 e CLOC30-140).

CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que o tratamento de purificação adotado foi eficiente na remoção das impurezas-matéria orgânica e caulinita, e na redução da concentração de sítios ácidos presentes na bentonita Argel. Mostrou também que argilas organofílicas mais estáveis termicamente e com melhor relação custo/benefício podem ser preparadas empregando o menor tempo de mistura (30 min) e a menor quantidade de surfactante (equivalente a 100% da CTC da argila) e que as características da argila Argel purificada e organofilizada foram similares aquelas da Cloisite Na^+ organofilizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Bentonit União Nordeste (BUN) e a Southern Clay Products pelo fornecimento das argilas Argel e Cloisite Na+ e ao CNPq e Renami pelo suporte financeiro através dos grants # 478451/2006-7 e # 555212/2005-0. Ao CNPq pelas bolsas concedidas a Suelene S. Araújo (IC), Sueila S. Araújo (D), Laura H. de Carvalho (PQ) e Suédina M. L. Silva (PQ).

REFERÊNCIAS

1. J.D. Jacobs, H. Koerner, H. Heinz, B.L. Farmer, P. Mirau, P.H. Garrett, R.A. Vaia, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 20143.

2. Y.F. Xi, Q. Zhou, R.L. Frost, H.P. He, J. Colloid Interface Sci. 311 (2007) 347

3. F.A. Bottino, G. Di Pasquale, E. Fabbri, A. Orestano, A. Pollicino, Polym Degrad Stab 94 (2009) 369.

4. Y. Xi, Z. Ding, H. Hongping, Frost, Spectrochim. Acta, Part A 61 (2005) 515.

5. J. Markarian, Plast. Addit. Compound. 7 (2005) 18.

6. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T.C. Chung, Chem. Mater. 13 (2001) 3516.

7. T. Kurose, V.E. Yudin, J.U. Otaigbe, V.M. Svetlichnyi, Polymer 48 (2007) 7130.

8. M.C. Costache, M.J. Heidecker, E. Manias, R.K. Gupta, C.A. Wilkie, Polym. Degrad. Stab. 92 (2007) 1753.

9. B.N. Jang, D.Y. Wang, C.A. Wilkie, Macromolecules 38 (2005) 6533.

10. M. Huskić, E. Žagar, M. Žigon, I. Brnardić, J. Macan, M. Ivanković, Appl Clay Sci 43 (2009) 420.

11. W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, Therm Acta 367 (2001) 339.

12. K. Fethi, Thermochimica Acta 486 (2009) 71.

13. G.W. Phelps; D.L. Harris Amer. Ceram. Soc. Bull, 47 (1968) 1146.

14. P.E.R. Araujo; S.S. Araújo; C.M.O. Raposo; S.M.L. Silva, The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, 2007.

15. P.E.R. Araujo; K.R.M. Ferreira, E.L. Canedo, L.H. Carvalho, C.M.O. Raposo; S.M.L. Silva, Polym Eng Sci (2009) In Press.

16. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberlay, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed. New York: Academic Press, 1990.

17. J. Madejová, Vib Spectrosc 31 (2003) 1.

18. W. Xie, Z.P. Gao, W. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, Chem. Mater. 13 (2001) 2979.

19. S. Koh, J.B. Dixon, Appl Clay Sci 18 (2001) 111.

20. U.C. Cervantes, J.M.R. Cauich, H.V. Torres, L.F.G: Mesías, D.R. Paul, Thermochimica Acta. 457 (2007) 92.

21. P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner, Polym Degrad Stab 94 (2009) 389.

IMPROVING THE PROCEDURE FOR OBTAINING ORGANOPHILIC CLAYS

ABSTRACT

This study was realized in order to improve the way to obtain organoclays using clay from clay a local industry. Thus, factors not yet well understood in regard to organoclays were optimized and elucidated in this work. In the preparation of organoclays, a sodium bentonite, from the Bentonit União Nordeste-Campina Grande/PB, was purified and organically modified with quaternary ammonium salt, cetyl trimethyl ammonium bromide (Cetrimide), using different conditions of preparation (time of mixing and content of organic surfactant). For purposes of comparison it was used also a commercial sodium montmorillonite (Cloisite Na^+), supplied by Southern Clay Products. Infrared spectroscopy (FTIR) and X ray diffraction (XRD) data indicated that organoclays more thermally stable and with better cost/benefit ratio can be prepared using the lowest mixing time (30 min) and the lowest amount of surfactant (equivalent to 100% of CEC of clay).

Key words: bentonite, quaternary ammonium salt, organophilization.