

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE UMA ARGILA HIDROFÓBICA

C. C. Muniz(1)

C. M. O. Raposo(2)

S. M. L. da 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 33101172 - Fax: 83 33101169

e-mail: raposo@dmq.ufcg.edu.br

RESUMO

Bentonita é um silicato natural pertencente à subclasse dos filossilicatos tipo 2:1, sendo constituída de minerais associados, dos quais a montmorilonita destaca-se em teor mais significativo. As impurezas minerais e intrínsecas no mineral predominante, assim como, o procedimento de modificação orgânica, provavelmente, influenciam de modo significativo a obtenção de pós hidrofóbicos com características cristalográficas gerais mais adequadas a obtenção de materiais nanoestruturados. Este trabalho teve como objetivo a otimização do processo de síntese de uma argila hidrofóbica promovendo assim ao pó obtido, um novo perfil estrutural. A matéria-prima natural, bentonita, fornecida pela Bentonit União Nordeste-BUN/Paraíba, foi previamente purificada para então ser organofilizada usando-se um sal quaternário de amônio. A caracterização dos sólidos preparados foi realizada por espectroscopia no infravermelho e difração de raios X, mostrando a obtenção de um material com perfil competitivo quando comparado a um comercial.

Palavras-chave: Bentonita, Organofilização, Caracterização.

INTRODUÇÃO

As interações do argilomineral e componentes orgânicos têm sido estudadas desde o início do século XX. No Entanto, as pesquisas relativas aos processos de intercalação de moléculas orgânicas no espaço interlamelar das argilas foram

iniciadas na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913⁽¹⁾.

Dentre os materiais argilosos usados para a síntese de argila hidrofóbica, as bentonitas, e em particular a montmorilonita, têm recebido grande atenção por apresentarem excelentes propriedades, tais como: elevada capacidade de troca catiônica, adsorção, expansão interlamelar e grande área superficial⁽²⁾.

Os cátions hidratados presentes na região interlamelar do argilo-mineral conferem a este, uma superfície hidrofílica ineficaz a sorção de compostos orgânicos. Porém, podem ser facilmente trocados por outros íons positivamente carregados ou por íons orgânicos. A inserção de íons orgânicos no espaço interlamelar não só promove a formação de um filossilicato organofílico, mas sobretudo, amplia o espaço basal como consequência da funcionalidade, do empacotamento, e do comprimento da cadeia da molécula orgânica^(3,4).

Diferentes métodos⁽⁴⁻⁶⁾ para a síntese de argilas organofílicas estão sendo estudados, e os agentes mais utilizados e compatíveis com a fração montmorilonita (MMT) são as polieteraminas, os sais de amônio, de alquilimidazolina, de fosfônio e compostos de silano⁽⁷⁾. Contudo, tem-se destacado, como de grande importância industrial, as argilas organofílicas obtidas da preparação de bentonitas com sais quaternários de amônio⁽¹⁾.

O principal foco na modificação da superfície de argilas é o desenvolvimento de novos materiais, isto é, argilas hidrofóbicas, essenciais ao desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, uma das áreas mais amplas da nanotecnologia⁽¹⁾. O objetivo deste trabalho foi proceder à otimização do processo de síntese de uma argila hidrofóbica promovendo assim ao pó obtido, um novo perfil estrutural.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra mineral cedida pela Bentonit União Nordeste (BUN)/Paraíba/Brasil foi purificada conforme procedimentos descritos em trabalho prévio⁽⁸⁾ e então, codificada como MPP, matéria-prima purificada. Foi também usada, uma amostra comercial, a Cloisite-Na⁺ cedida pela Southern Clay Products (Texas/USA).

Procedimento de Obtenção de uma Argila Hidrofóbica

A amostra MPP, foi organofilizada utilizando-se o brometo de cetil trimetil amônio, $[C_{16}H_{34}N(CH_3)_3]^+Br^-$, cetrimide, em quantidade calculada em função da capacidade de troca da referida amostra, 0,92 meq/g. Após adição do agente de hidrofobização à dispersão da amostra⁽⁹⁾, o sistema permaneceu em repouso, foi lavado e separado por centrifugação, seco em estufa em torno de 60 °C e então, peneirado em malha 200. Foi codificada como MPPH, matéria-prima purificada hidrofobizada. Para fins comparativos, ensaios similares foram conduzidos usando-se uma amostra comercial, a Cloisite- Na^+ , codificada como CLH

Espectroscopia no Infravermelho - FTIR

Foi utilizado um espectrofotômetro modelo NICOLET AVATAR TM360, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , para a obtenção dos espectros. As amostras foram, homogeneizadas com o KBr e então prensadas sob carga de 5 t por 30 s.

Difração de Raios X - DRX

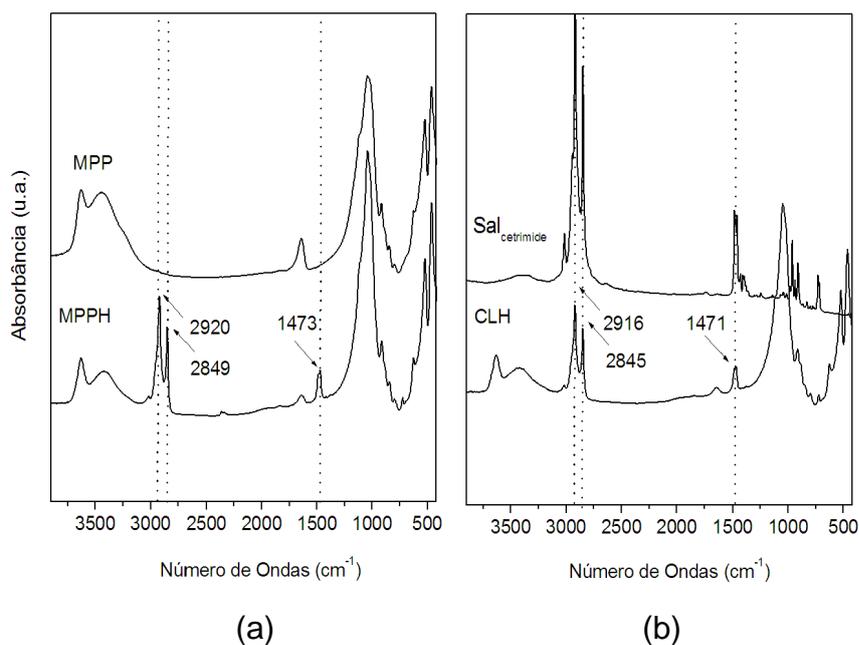
Os difratogramas foram obtidos usando-se um equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação de CuK_{α} e comprimento de onda 1,5406 Å. O intervalo de varredura foi entre $1,5^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$, com passo de 0,02/seg e, as fendas usadas foram do tipo Soller.

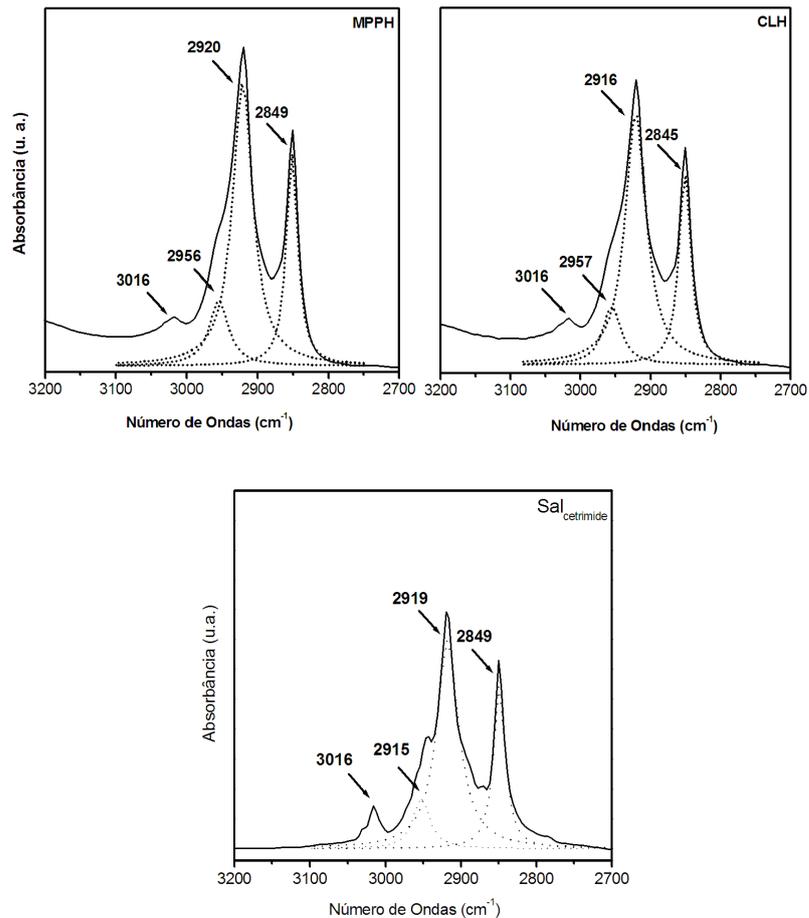
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros no infravermelho das amostras, MPP e MPPH, CLH e do agente de hidrofobização, estão apresentados nas Figuras 1(a) e 1(b) respectivamente. Observa-se nos espectros das amostras MPP, MPPH, Figura 1(a), e CLH Figura 1(b), na região entre 3633-3622 cm^{-1} , absorção referente aos grupos hidroxílicos internos localizados entre as folhas tetraédricas e octaedricamente coordenadas típica de esmectitas com alta quantidade de Al^{3+} octaédrico, e na região entre 3442-3407 e 1638-1628 cm^{-1} bandas atribuídas às vibrações de água adsorvida na superfície da amostra^(10,11). Observa-se, um decréscimo significativo de intensidade desta absorção para as amostras hidrofóbicas, MPPH e CLH, quando

comparada àquela da MPP. Tal fato reflete uma menor quantidade de ligação hidrogênio de moléculas de água presentes nas amostras organofilizadas como conseqüência do aumento na quantidade de cátion orgânico trocado com os cátions hidratados trocáveis. Para as amostras analisadas, bandas na região entre 1033-902 cm^{-1} caracterizam deformações axiais (Si-O) fora do plano, evidenciando uma estrutura de silicato, e vibração angular da hidroxila do grupo (Al_2OH). Atribui-se entre 525-511 cm^{-1} absorção de flexão nos tetraedros (Si-O-Al)⁽¹⁰⁻¹²⁾.

Os perfis das amostras hidrofóbicas, MPPH, Figura 1(a) e, CLH, Figura 1(b), mostram-se similares em toda a região analisada. Em análise preliminar observam-se absorções em 2920-2849 e 2916-2845 cm^{-1} , para MPPH e CLH respectivamente, caracterizando estiramentos simétricos do grupo (C-H) próprios do íon orgânico presente. No entanto, uma decomposição nesta região, em destaque Figura 1(c), de ambas as amostras evidencia a presença, de fato, de quatro absorções. A absorção em 3035 cm^{-1} atribuída ao estiramento (C-H) e uma banda em 2955 cm^{-1} associada à superposição de flexão (N-H) com o dublete acima referido. A banda em 1473 e em 1471 cm^{-1} para a MPPH e a CLH respectivamente, indica provável sinal de conformação *trans* (C-H)^(13,14). Estes dados estão confirmados em análise comparativa com o espectro no IV do sal orgânico, cetrimide, Figuras 1(b) e 1(c).





(c)

Figura 1 - Espectros no infravermelho das amostras, (a) MPP e MPPH, (b) cetrimide e CLH e (c) decomposição dos espectros, MPPH, CLH e o sal cetrimide na região entre 3200 e 2700 cm⁻¹.

Uma avaliação preliminar, Figura 2, com base nos dados da Figura 1(c), mostra para ambas as amostras hidrofobizadas, MPPH e CLH, uma distribuição efetiva do agente orgânico em quantidades equivalentes evidenciando assim, não só materiais com perfis de hidrofobicidade idênticos, mas também, indicando uma reprodutibilidade do processo de otimização adotado.

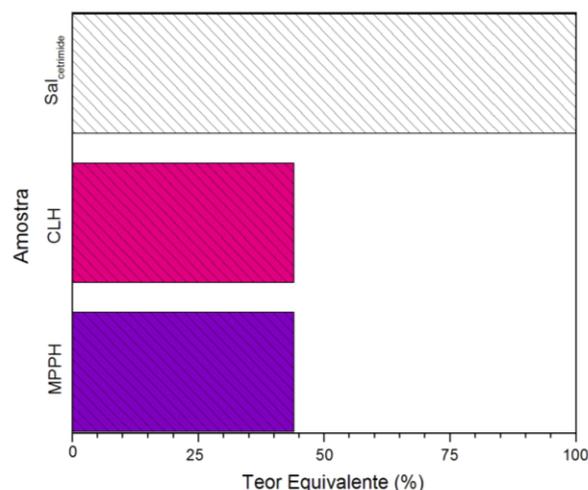


Figura 2 – Avaliação semiquantitativa do teor incorporado do cetrimide nas amostras hifrofóbicas, MPPH e CLH seca em torno de 60 °C.

Os resultados de difração de raios X das amostras, MPP, MPPH e CLH estão apresentados nas Figuras 3(a) e 3(b) respectivamente. O DRX da amostra MPP, analisado anteriormente⁽⁸⁾, evidenciou a amostra mineral como sendo a montmorilonita com um espaço basal de 13,97 Å, $d_{(001)}$, mostrado na Figura 3(a). Para as amostras organofilizadas observa-se, para a MPPH, Figura 3(a), a reflexão em (001) de aproximadamente 36,60 Å mostrando que o procedimento usado promoveu um ganho significativo do espaço interlamelar, em torno 2,6 vezes maior quando comparada ao da MPP. Para a amostra comercial, a Cloisite- Na^+ organofilizada, CLH, Figura 3(b), observa-se uma distância basal, $d_{(001)}$, de 36,76 Å mostrando um resultado idêntico àquele da amostra MPPH. Ou seja, praticamente não há variação de espaço lamelar para as duas amostras preparadas. A CLH apresenta variações de intensidades na sequência de picos, (001) e (002), enquanto que, para a MPPH uma melhor regularidade destas reflexões é observada sugerindo uma melhor distribuição de lamelas. Estes dados correlacionados aos dados de FTIR evidenciam uma conformação do cátion orgânico, provavelmente, *trans* e como conseqüência a obtenção de uma estrutura mais desordenada com um espaçamento basal significativamente ampliado^(12,15,16)

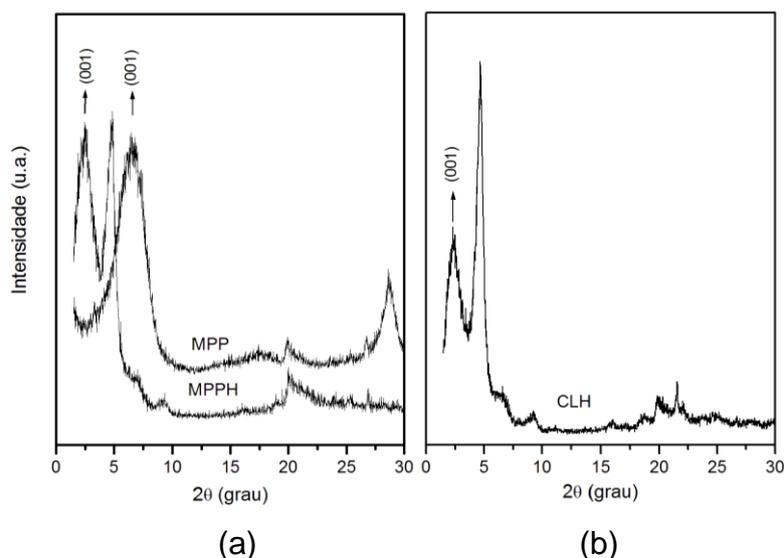


Figura 3 – Difratogramas das amostras, (a) MPP e MPPH, (b) CLH secas a 60 °C.

CONCLUSÕES

A análise de espectroscopia no infravermelho para as amostras, bentonita purificada organofilizada, MPPH, e a Cloisite- Na^+ organofilizada, CLH, mostrou, não somente a presença do cátion orgânico, nas referidas amostras, em quantidades equivalentes, mas uma resposta semelhante ao procedimento de hidrofobização adotado. Os resultados de difração de raios X indicaram a obtenção de estruturas cristalograficamente modificadas pela inserção do agente orgânico, provavelmente em conformação *trans*, na região interlamelar das amostras minerais, e um ganho do espaço basal significativo, o que, possivelmente, seria um fator favorável a obtenção de nanoestruturados quando adequadamente associado a outros materiais. O comportamento similar, observado para a amostra comercial, Cloisite- Na^+ , usada para fins de comparação, deixa evidente a reprodutibilidade do processo de hidrofobização adotado e a obtenção de um novo material hidrofóbico com perfil competitivo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo fornecimento da bentonita à Bentonit União Nordeste/BUN/Paraíba/Brasil e da Cloisite- Na^+ à Southern Clay Products

Texas/USA. A UAMG/UFCG e a UAEMa/UFCG pelos ensaios experimentais e a RENAMI pela concessão da bolsa IC.

REFERÊNCIAS

1. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and applications. ***Appl. Clay Science***, v.42, p.8–24, 2008.
2. VOULGARIS, D.; PETRIDIS, D. Emulsifying effect of dimethyldioctadecylammonium-hectorita in polystyrene/poly(ethyl methacrylate blends. ***Polymer***, v. 43, p.2213-2218, 2002.
3. MARRAS, S. I.; TSIMPLIARAKI, A.; ZUBURTUKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: the role of amphiphilic organic cation concentration. ***J. Coll. Interf. Science***, v. 315, p.520-527, 2007.
4. AVALOS, F.; ORTIZ, J. C.; ZITZUMBO, R.; LÓPEZ-MANCHADO, A.; VERDEJO, R.; ARROYO, M. Effect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber. ***European Polymer Journal***, v.44, p.3108–3115, 2008.
5. KOOLI, F. Exfoliation properties of acid-activated montmorillonites and their resulting organoclays. ***Langmuir***, v. 25, p.724-730, 2009.
6. ARAÚJO, S. S.; ARAUJO, P. E. R.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. O. Avaliação do tratamento de purificação na morfologia e propriedades dos nanocompósitos PP/Bentonita, ***In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química***, Recife, PE, 2008.
7. GÂREA, S.-A.; IOVU, H.; BULEARCA, A. New organophilic agents of montmorillonite used as reinforcing agent in epoxy nanocomposites. ***Polymer Testing***, v.27, p.100–113, 2008.
8. MUNIZ, C. C.; JUNIOR, J. B. S.; SILVA, S. M. L.; RAPOSO, C. M. O. Avaliação da eficiência de distintos procedimentos de purificação aplicados em uma

Bentonita nacional, *In: 52° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis, SC, 2008.

9. BENNA M.; KBIR-ARIGUIB N.; CLINARD C.; BERGAYA F. Static filtration of purified sodium Bentonite clay suspensions. Effect of clay content, *Appl. Clay Science.*, v.19, p.103-120, 2001.
10. AYARI, F.; SRASRA, E.; TRABELSI-AYADI, M. Characterization of Bentonitic Clays and their use as adsorbent. *Desalination*, v. 185, p.391-397, 2005.
11. MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrat. Spectrosc.*, v. 31, p.1-10, 2003.
12. HONGPING, H.; RAY, FROST; JIANXI, Z. Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite, spectrochimica. *Acta Part A*, v.60, p.2853-2859, 2004.
13. COLTHUP; N.B.; DALY, L.H. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. London: Academic Press, 1990.
14. CÉLINI, N.; BERGAYA, F.; PONCIN-EPAILLARD, F. Grafting of hydrocarbon moieties on smectites by cold acetylene plasma and characterization of plasma-treated Clay mineral polyethylene nanocomposites. *Polymer*, v.48, p.58-67, 2007.
15. TINDWA, R. M.; ELLIS, D. K.; PENG, G-Z.; CLEARFIELD, D., Intercalation of n-alkylamines by zirconium phosphate. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, v.81, p. 545-552, 1985.
16. MacLACHLAN, D. J.; MORGAN, K. R. ³¹P Solid-state NMR of the structure of amine-intercalated α -zirconium phosphate. 2. Titration of α -zirconium phosphate with n-propylamine and butylamine. *J. Phys. Chem.*, v. 96, p. 3458-3464, 1992.

OTIMIZATION OF THE PROCESS OF SYNTHESIS OF HYDROPHOBIC CLAY

ABSTRACT

Bentonite is a nature silicate pertaining subclass of phyllosilicates 2:1, being formed of accessories minerals, which montmorillonite there is in content more significant. The minerals and intrinsic impurities in the mineral predominant, such as, the procedure of organic modification, probably, influence so significant the obtainment of hydrophobic powders with crystallographic characteristics most appropriate to obtainment of materials nanostructured. The aim of the work was the optimization of synthesis process of hydrophobic clay promoted at the powder prepared a new structural profile. The original matter, bentonite, from Bentonit União Nordeste-BUN/Paraíba, was previously purified and organophilized used an ammonium quaternary salt. The characterization of solids prepared was realized by infrared spectroscopy and x-ray diffraction indicating the obtainment of material with competitive profile when compared to the commercial one.

Key words: Bentonite, Organophilization, Characterization.