

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS ORGANOFÍLICAS

C. Bertagnolli¹; A. F. Almeida Neto¹; M. G. C. Silva²

Cidade Universitária "Zeferino Vaz", Av. Albert Einstein, 500 - CEP 13083-852, Campinas - SP, Brasil. E-mail: meuris@feq.unicamp.br, telefone e fax: (19)3521-3906

¹Laboratório de Engenharia Ambiental, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

²Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

RESUMO

Argilas bentonitas modificadas organicamente têm grande potencial de uso para remediação ambiental, especialmente na separação de compostos orgânicos da água. Este trabalho tem por objetivo o preparo de argilas organofílicas a partir da argila bentonita do tipo "Verde-Lodo" com os sais quaternários de amônio cloreto de cetil piridínio e cloreto de benzalcônio. O material obtido foi caracterizado por DRX, TG, picnometria a gás hélio, MEV e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva. Os resultados mostraram a efetivação do processo de organofilização através do aumento no espaçamento basal, somado ao surgimento de picos de eliminação do sal e presença de carbono e cloro nas argilas modificadas que são elementos inexistentes na argila natural.

Palavras-chave: Argila organofílica. Sal quaternário de amônio. Difração de raios-X.

INTRODUÇÃO

As argilas apresentam inúmeras aplicações, sendo utilizadas há muitas décadas como matéria-prima para fabricação de tijolos, telhas e pisos cerâmicos. O grupo das argilas bentonitas é constituído essencialmente pelo argilomineral esmectítico montmorilonita ⁽¹⁾, formado por duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênio nos vértices, intercaladas por uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênio ou hidroxila nos vértices. Substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha tetraédrica ou do Al^{3+} por Mg^{2+} na folha octaédrica, tornam a superfície da argila negativamente carregada, sendo essa carga neutralizada pela presença de cátions (tipicamente Ca^{2+} e/ou Na^{+}) no espaço interlamelar ⁽²⁾.

Na sua forma estrutural as argilas bentoníticas são hidrofóbicas, sendo ineficientes para sorção de compostos orgânicos. Quando submetidas à tratamentos

químicos a superfície das esmectitas pode ser alterada apresentando um caráter hidrofóbico e organofílico ^(3,4). O tratamento de organofilização consiste na adição de sais quaternários de amônio, que possuam ao menos uma cadeia com doze ou mais átomos de carbono, às dispersões aquosas de bentonitas, ocorrendo troca dos cátions inorgânicos pelos cátions alquilamônio ⁽⁵⁾. Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial da argila bentonita quando dispersa em meios orgânicos ⁽⁶⁾. Este grupo de argilas é muito utilizado no preparo de argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais e elevadas área superficial e capacidade de troca catiônica, proporcionando rápidas reações de intercalação e com trocas completas ⁽⁷⁾.

Argilas organofílicas são aplicadas como sorventes no tratamento de determinados poluentes e na remediação ambiental, como em tratamento de aterros, derramamentos de óleo e água residual ⁽⁸⁾. Atualmente seu uso na produção de nanocompósitos poliméricos vem ganhando destaque, devido à melhoria das propriedades mecânicas, físicas e químicas, redução do peso e custo que as argilas organofílicas proporcionam ao material ⁽⁹⁾.

O preparo e caracterização destas argilas foram desenvolvidos nesse trabalho visando sua avaliação na remoção de compostos orgânicos, especialmente hidrocarbonetos derivados do petróleo, contaminantes de águas residuais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação da argila organofílica

A preparação de argilas organofílicas foi baseada na metodologia proposta por Pereira (2008) ⁽¹⁰⁾, a partir da argila bentonita policatiônica “Verde-Lodo” proveniente do município de Boa Vista - PB, sem modificação química.

Inicialmente uma dispersão contendo 100 g de argila natural e 2,5 L de água deionizada foi preparada e colocada em agitação por 20 minutos. Após esta etapa foram adicionadas 100 meq/100 g de argila seca de carbonato de sódio e a mistura foi submetida a aquecimento até ebulição sendo mantida sob agitação. Após aquecimento a dispersão foi agitada por mais 20 minutos para resfriamento e adição dos sais quaternários de amônio, no caso, cloreto de cetil piridínio ou cloreto de benzalcônio. Sal na quantidade determinada com base na proporção 1:1 da capacidade de troca catiônica da argila foi adicionado e a dispersão agitada por 2

horas a 10 rpm, filtrada a vácuo, passando por algumas lavagens com água deionizada para retirada do sal que eventualmente não tenha reagido. Os aglomerados foram secos em estufa a 60 ± 5 °C por 48 horas e triturados em almofariz. As argilas modificadas obtidas foram as denominadas VL-Piridínio (uso do sal cloreto de cetil piridínio) e a VL-ABenzal (sal cloreto de benzalcônio).

Caracterização das argilas

As argilas natural e modificadas tiveram sua morfologia verificada através de micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca LEO, modelo LEO 440i, com aumentos de 100 e 200 X, este equipamento possui um sistema de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) da marca Oxford, modelo 7060 acoplado. No EDX foi identificada a composição química global das amostras que receberam recobrimento em ouro.

Análise química qualitativa foi obtida através de difração de raios-X (DRX) em aparelho da marca Philips, modelo X'Pert, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418$ Å), tensão 40 kV, corrente 40 mA, entre 1,5 e 30° (2 θ) com passo de 0,020° a fim de avaliar os espaçamentos basais das argilas.

A temperatura de modificação e decomposição dos compostos presentes no material foi determinada por análise termogravimétrica (TG) em equipamento da marca Micromeritics, com uso de vazão de 50 mL/min de ar, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando razão de aquecimento de 10 °C/min.

A massa específica das amostras foi obtida em um picnômetro a gás hélio da marca Micromeritics, modelo Accupyc 1330. As análises foram realizadas usando a temperatura de 27,9 °C e taxa de equilíbrio de 0,0010 psig/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espaçamento entre as camadas da argila Verde-Lodo é aumentado com a troca ocorrida entre os íons de sódio pelo sal quaternário de amônio ⁽⁹⁾. Esse aumento foi medido por difração de raios-X, cujo resultado encontra-se apresentado na Figura 1 para as argilas sem tratamento e modificadas quimicamente. A ocorrência de um pico antes de $2\theta = 10^\circ$ para a argila natural é representativo da distância basal d_{001} , onde o sal quaternário de amônio promove a modificação na estrutura da argila com o deslocamento do ângulo 2θ depois do processo de

organofilização. As curvas de DRX apresentam muitas oscilações, dificultando a determinação da distância basal, especialmente para a argila VL-ABenzal, onde o pico não é bem definido. Através da lei de Bragg são determinados esses espaçamentos basais, obtendo o valor de 15,5 Å para a argila natural, aumentando para 21,4 Å após tratamento com cloreto de cetil piridínio e para 27,6 Å com cloreto de benzalcônio. Observam-se ainda, picos característicos deste tipo de argila, que tem como argilomineral predominante esmectitas, com características muito similares para todas as amostras após 10^o (7).

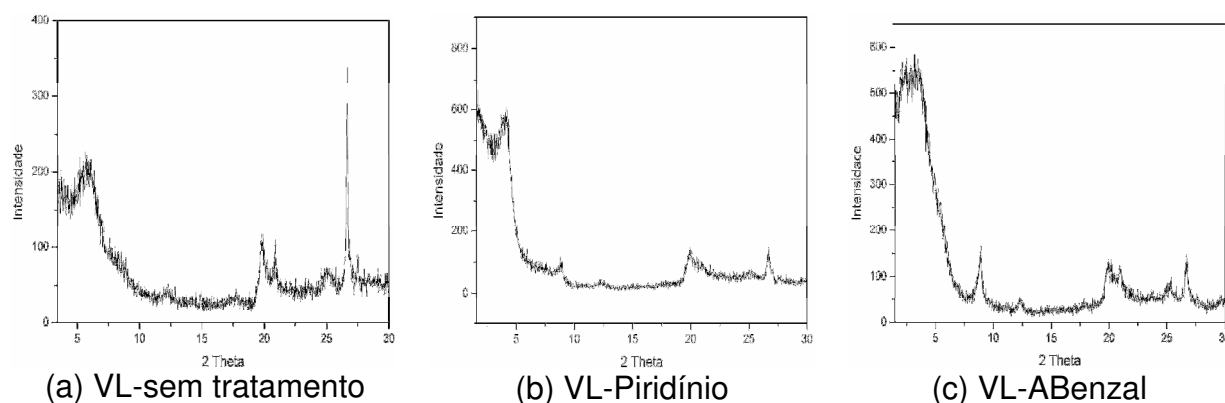
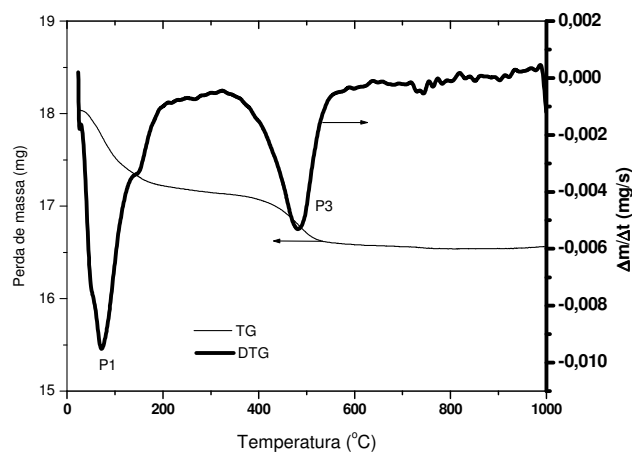


Figura 1 - Difrátogramas das argilas sem tratamento e modificadas com os sais quaternários.

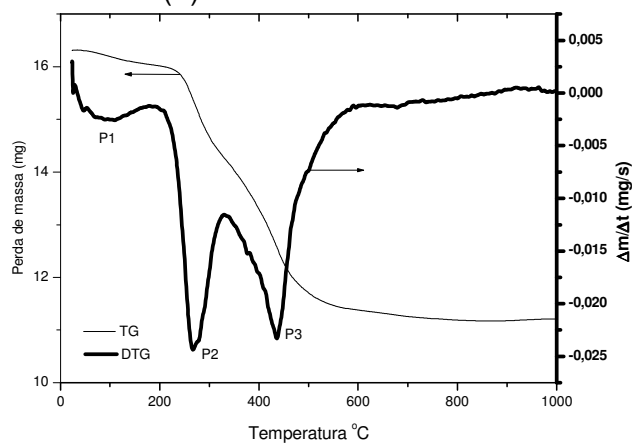
Na Figura 2 que corresponde a curva termogravimétrica (TG), verifica-se o surgimento de uma nova etapa de perda de massa nas amostras modificadas, isto devido à queima dos compostos orgânicos intercalados na estrutura da argila com a organofilização. A tendência negativa nas curvas de TG para as amostras modificadas foi intensificada, refletindo no aumento na perda de massa total, conforme Tabela I.

A derivada da curva termogravimétrica (DTG), Figura 2, mostra inicialmente a perda de água por desidratação entre 30 °C e 140 °C (P1), ocorrendo na mesma faixa de temperatura para todas as amostras de argila. Picos endotérmicos surgiram para as argilas tratadas, com máximos em 270 °C para a modificação com cloreto de cetil piridínio, observado na Figura 2 (b - P2), e em 260 °C para o sal cloreto de benzalcônio, Figura 2 (c - P2), referentes à combustão da matéria orgânica proveniente do sal quaternário de amônio. Pereira (2008) obteve um pico exotérmico nessa região, porém como citado pelo autor, o efeito térmico desta curva depende das características dos compostos orgânicos presentes na argila modificada e do

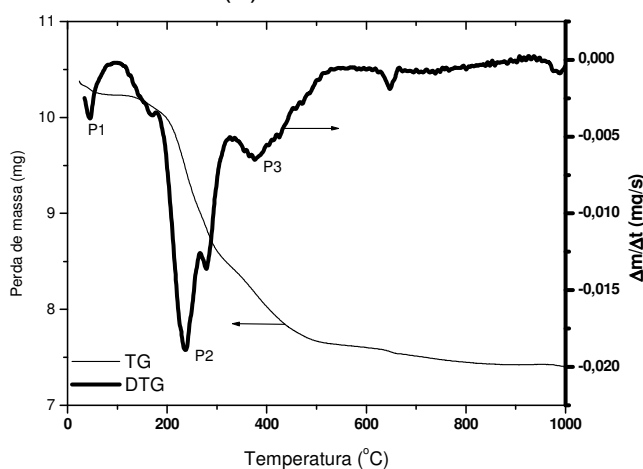
posicionamento das cadeias do sal na estrutura da argila, sendo possível também mais de um pico nessa região ligado à presença do sal em mais de uma posição preferencial em relação à superfície dos argilominerais. A última etapa de decomposição, presente em todas as amostras de argila (P3), corresponde à desidroxilação da estrutura.



(a) VL-sem tratamento



(b) VL-Piridínio



(c) VL-ABenzal

Figura 2 - Curvas de TG e DTG das argilas em estudo.

Tabela I - Perda de massa total das amostras da argila Verde-Lodo.

Amostra	Perda de massa total (%)
VL-sem tratamento	8,22
VL-Piridínio	29,03
VL-ABenzal	31,28

Os valores da massa específica das argilas sem tratamento e tratadas com os sais quaternários de amônio obtidos por picnometria a hélio encontram-se na Tabela II onde, é possível observar o aumento da massa específica nas amostras modificadas possivelmente ligado à inserção do sal quaternário na estrutura da argila, pois a cadeia carbônica tem maior peso molecular do que os íons originalmente presentes nas galerias da argila.

Tabela II - Massa específica das amostras da argila Verde-Lodo em estudo.

Amostra	Massa específica (g/cm ³)	Desvio Padrão
VL-sem tratamento	2,4172	0,0036
VL-Piridínio	2,5105	0,0031
VL-ABenzal	2,5061	0,0038

Na Figura 3 encontram-se as micrografias das amostras, onde as partículas têm formato irregular e os grãos estão bem dispersos. A morfologia das amostras, independente do processo de modificação é bastante similar não sendo observadas diferenças significativas após o tratamento com os sais quaternários de amônio ⁽¹¹⁾.

A análise química proveniente da espectroscopia de raios-X por energia dispersiva permitiu avaliar qualitativamente os constituintes das argilas, observando-se a presença significativa de Si e Al que fazem parte da base das argilas do grupo das esmectíticas, além de Na, Ca, Mg, Fe, K e Ti, conforme se verifica na Figura 4. Para as argilas modificadas, Figura 4 (b) e (c), com os diferentes sais quaternários de amônio surgem picos de Cl e C provenientes da estrutura dos sais quaternários utilizados.

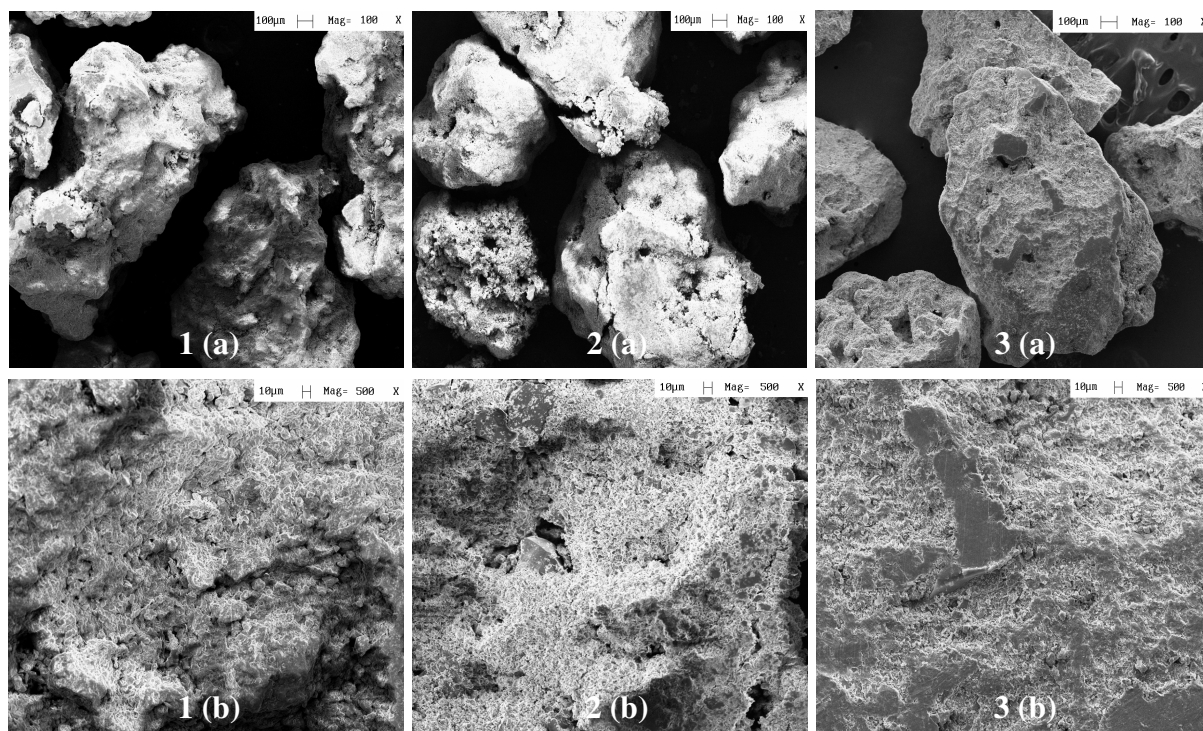


Figura 3 - Micrografias eletrônicas de varredura de argilas “Verde-Lodo” na granulometria 0,855mm, (1) sem modificação, modificada com o sal (2) cloreto de cetil piridínio e com o sal (3) cloreto de benzalcônio. Aumentos de 100 X (a) e 500 X (b).

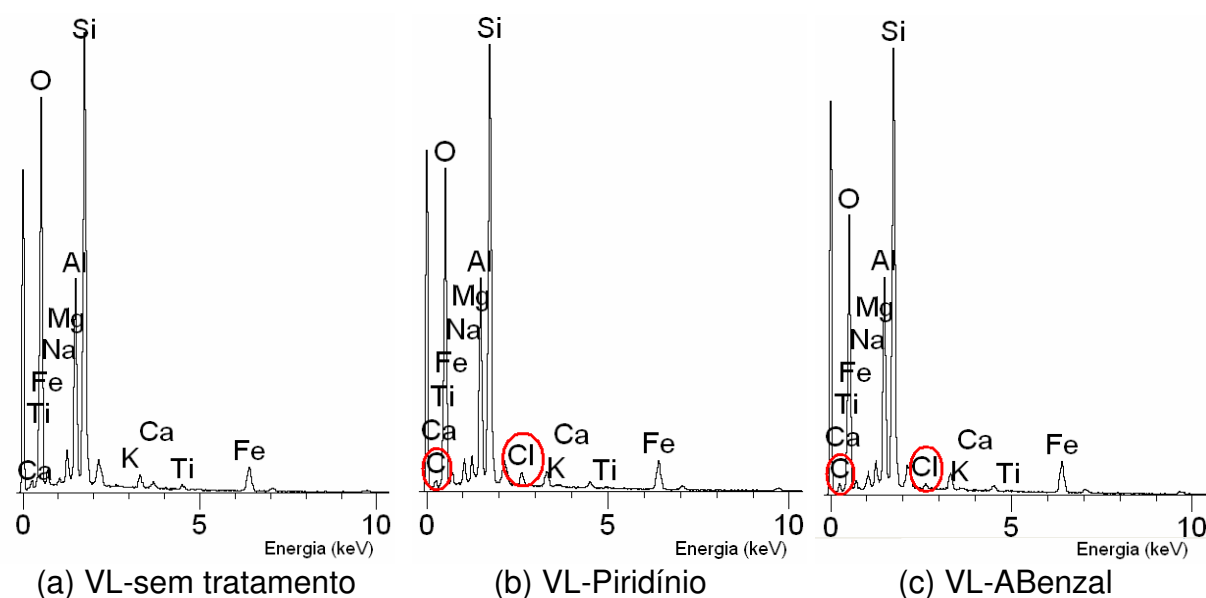


Figura 4 - Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva das argilas.

CONCLUSÕES

O processo de organofilização ocorreu para os dois diferentes sais quaternários utilizados, como se constatou pela mudança na distância basal de 15,5 Å para 21,4 Å na argila modificada com cloreto de cetil piridínio e para 27,6 Å na argila modificada com cloreto de benzalcônio. A análise termogravimétrica mostrou a decomposição do sal, assim como a presença de carbono e cloro confirmaram a intercalação. Não foram observadas mudanças significativas na morfologia das argilas tratadas em relação à original, nem entre os diferentes tipos de sal quaternário utilizados. As características adquiridas pelas argilas modificadas promovem a interação com compostos orgânicos, possibilitando seu uso para remoção destes compostos de residuais.

REFERÊNCIAS

1. GRIM, R. E.; GÜVEN, N. **Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
2. XIE, W. et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n.9, p. 2979-2990, 2001.
3. KONTA, J. Clay and man: clay raw materials in the service of man. **Applied Clay Science**, v. 10, n. 4, p. 275-335, 1995.
4. BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 264-268, 2006.
5. DIAZ, F. R. V. **Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994. 256p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
6. LEE, J. F. et al. Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities. **Clays and Clay Minerals**, v. 38, n. 2, p.113-120, 1990.
7. SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1992.
8. ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIVNER, N. C. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n.8, p. 1625-1631, 1993.
9. PAIVA, L. B. de.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

10. PEREIRA, K. R. O. ***Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas.*** 2008. 139p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

11. SILVA, A. A. et al. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. ***Cerâmica***, v. 53, n. 328, p.417-422, 2007.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BENTONITE ORGANOCLAY

ABSTRACT

Bentonites clays organically modified have great potential use for environmental remediation, especially in the separation of organic compounds from the water. The aim of this work was the preparation of organophilic clays from “Verde-Lodo” bentonite clay with the quaternary ammonium salts cetyl-pyridinium chloride and benzalkonium chloride. The materials obtained were characterized by XRD, thermogravimetric analyses, Helium picnometry, SEM and energy dispersive X-ray techniques. The results show consistently successful synthesis of the organoclay through the increase in the basal spacing, as well as salt elimination peaks and presence of carbon and chlorine in the modified clays; they are inexistent elements in the natural clay.

Key-words: Organoclay. Quaternary ammonium salt. X-ray diffraction.