

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA A PARTIR DA ARGILA VERDE-LODO *IN NATURA*

Mota, M. F. ⁽¹⁾; Silva, J. A. ⁽¹⁾; Silva, V. J. ⁽¹⁾; Silva, F. M. ⁽²⁾; Rodrigues, M. G. F. ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química

Rua Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário, CEP: 58429 - 140

⁽²⁾ Instituto de Química - Universidade de Brasília

e-mail: mariaugusta.f@gmail.com

RESUMO

Argilas modificadas com sais quaternários de amônio, denominadas argilas organofílicas, possuem afinidade por compostos orgânicos sofrendo expansão. A intercalação de surfactantes orgânicos entre as camadas das argilas muda as propriedades da superfície de hidrofílica para hidrofóbica e aumenta consideravelmente o espaço basal entre as camadas. As argilas organofílicas têm sido aplicadas na indústria de papel e celulose, fluidos de perfuração de poços de petróleo. O trabalho tem como objetivo a preparação das argilas organofílicas a partir de argila in natura Verde-Lodo e do sal quaternário de amônio cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB). As amostras foram caracterização por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de expansão através do Inchamento de Foster. Os resultados mostraram condições adequadas do processo de organofilização. Através do DRX comprovou-se o aumento na distância basal para a argila modificada em relação à argila in natura.

Palavras-chave: Argilas organofílicas, sal quaternário de amônio, caracterização

INTRODUÇÃO

Dentre o grande número de compostos “argilas + substâncias orgânicas” pesquisados, os de maior importância industrial são as argilas organofílicas obtidas

a partir de argilas bentoníticas sódicas, com alto grau de inchamento em água, e sais quaternários de amônio ⁽¹⁾.

As argilas organofílicas são obtidas a partir de argilas esmectíticas e sais quaternários de amônio, possuindo ao menos uma cadeia com doze ou mais carbonos. Ela é, naturalmente, balanceada pelos cátions inorgânicos trocáveis, tais como Na^+ e Ca^{+2} , que são geralmente hidratados na presença de água. A hidratação dos cátions trocáveis e a natureza polar dos grupos silanois (Si-O) conferem uma natureza hidrofílica a superfície da montmorilonita, o que torna essas argilas naturais solventes ineficazes para compostos orgânicos ⁽²⁾.

Os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas bentoníticas em organofílicas, introduzindo hidrofobicidade. Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de bentonitas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica ⁽³⁾.

Argilas organofílicas possuem grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas. 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, tratamento de efluentes, derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimento de aterros. Atualmente vem sendo amplamente pesquisadas e começam a ser utilizadas (com índices previstos de crescimento exponenciais) na obtenção de nanocompósitos polímero/argila ⁽⁴⁾.

Neste estudo, a argila esmectítica foi submetida à organofilização com o sal quaternário de amônio para melhorar suas propriedades hidrofóbicas e conseqüentemente aumentar a afinidade por compostos orgânicos. As seguintes

técnicas de caracterização foram utilizadas: Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Inchamento de Foster.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostra

Foi utilizada uma amostra de argila de cor Verde-Lodo, fornecida na forma de aglomerados pela DOLOMIL Industrial Ltda., empresa localizada no distrito industrial da cidade de Campina Grande/PB.

Sal quaternário de amônio

- Cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen).

Metodologia

Inicialmente a argila foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 *mesh* (abertura 0,005 mm), em seguida preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32 g). Essa dispersão foi preparada com agitação mecânica constante, adicionando-se aos poucos a argila em um recipiente com água destilada, após a adição completa continuou-se a agitação por 20 minutos. Para transformar a argila policatiónica na forma mais sódica possível foi necessário um tratamento com carbonato de sódio, que foi realizado adicionando-se solução concentrada de carbonato de sódio, sob agitação constante e aquecimento até 95 °C, à dispersão.

Após resfriamento da dispersão, foi realizado o tratamento com o sal quaternário de amônio que foi acrescentado na proporção de 100 meq/100g de argila, agitou-se por 30 minutos. Depois da agitação a dispersão foi filtrada em funil de Büchner, acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4 L de água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a 60°C ± 5°C por 24 horas e caracterizado.

As argilas obtidas foram denominadas de: Verde-Lodo natural (AN) e Verde-Lodo organofilizada com o sal Praepagen (AO)

Caracterização

Difração de Raios-X (DRX) – Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,0202° e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 0,2912°/min, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50°.

Microscopia Eletrônica de Varredura – O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura FEI, Quanta 200 FEG.

Inchamento de Foster: O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0g de argila verde-lodo organofílica em 50mL do solvente contido em proveta de 100mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação). Os solventes orgânicos testados foram: gasolina e óleo diesel comerciais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios – X (DRX)

Os difratogramas das argilas Verde-Lodo natural e organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen WB (Cloreto de estearil dimetil amônio) estão apresentados nas figuras abaixo respectivamente.

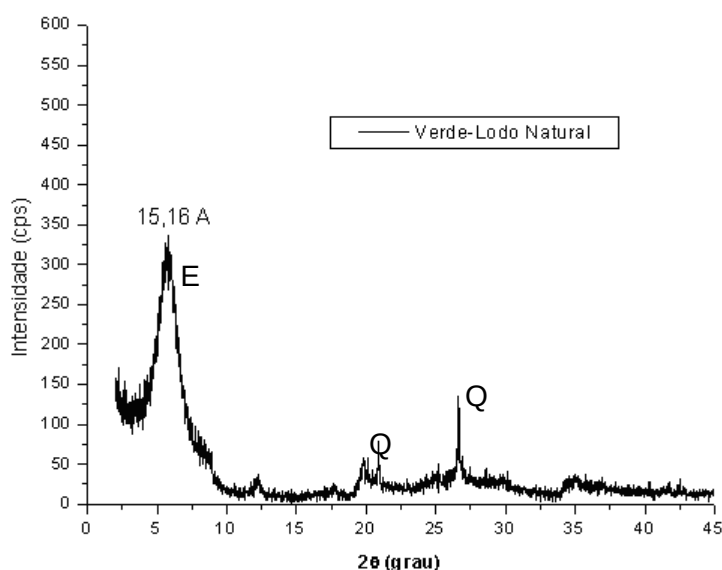


FIGURA 1– Difratograma da argila Verde-Lodo natural.

De acordo com a figura acima é possível verificar que a argila Verde-Lodo natural representa o grupo da esmectita (E) que corresponde a distância basal (d_{001}) de 15,16 Å. Observa-se também, um outro pico que corresponde ao mineral não esmectítico: quartzo (Q) ^{(5),(6),(7),(8)}.

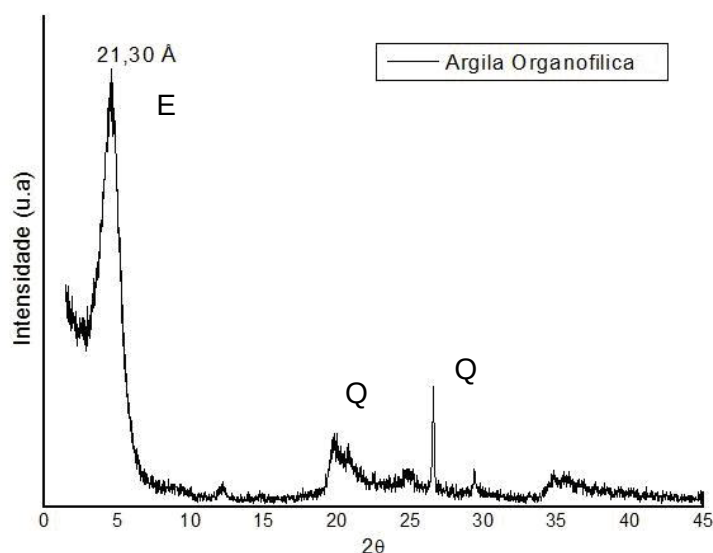


FIGURA 2 – Difratoograma da argila Verde-Lodo organofilizada.

Pode-se observar que após o tratamento da argila natural com o sal quaternário de amônio cloreto de estearil dimetil amônio, ocorrem modificações no espaçamento basal quando comparado com o da argila natural. Tais modificações são comprovadas com a diferença de espaçamento. A argila natural apresentou de d_{001} 15,16 Å enquanto a argila organofílica apresentou d_{001} de 21,3 Å.

O elevado aumento na das d_{001} amostras obtidas com o sal quaternário evidencia a intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados referentes às micrografias por microscopia eletrônica de varredura das argilas são apresentados nas figuras abaixo, tanto a microscopia da argila natural como a da argila organofílica.

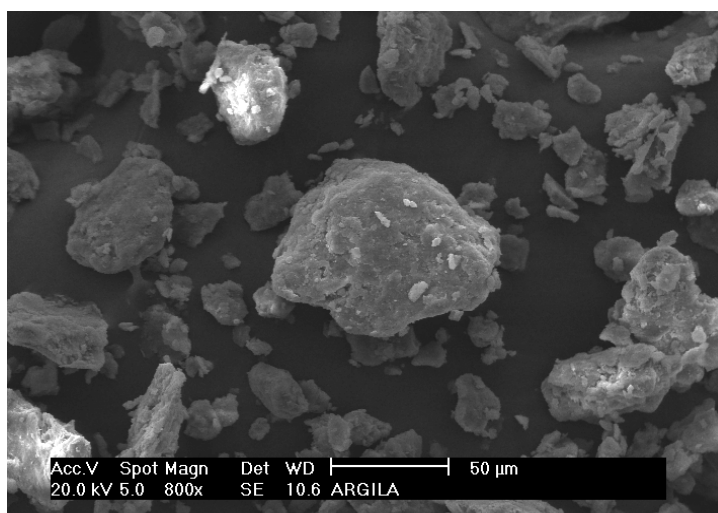


FIGURA 3 – Micrografia da argila natural ampliada 800X.

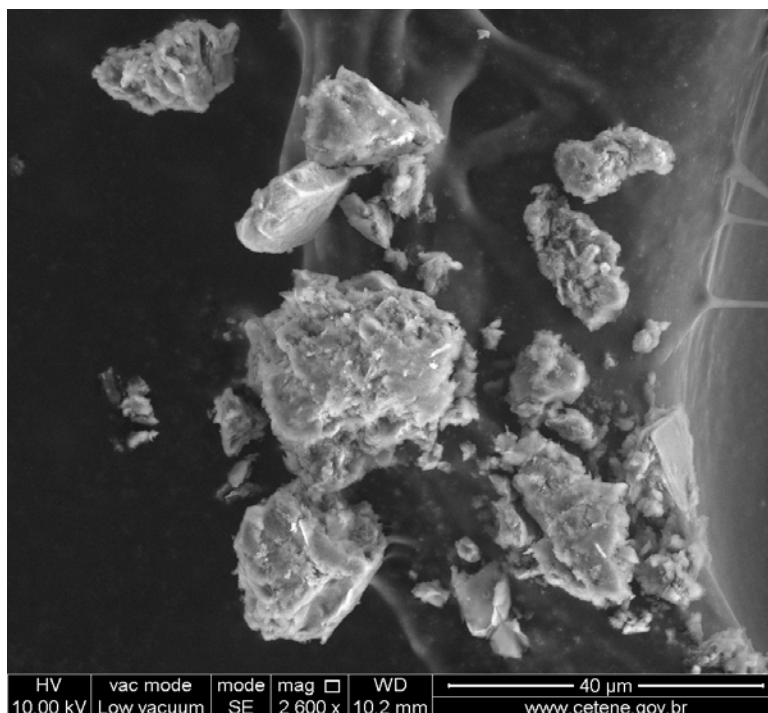


FIGURA 4 – Micrografia da argila organofílica ampliada 2600X.

A Figura 3 apresenta a micrografia da argila Verde-Lodo natural, na qual pode-se observar que não há uma distribuição homogênea das partículas, pois apresentam grãos de diversos tamanhos. Observa-se também que o perfil dos aglomerados se mostra irregular ⁽⁹⁾. Na a Figura 4, referente à argila organofílica tratada com o sal quaternário Praepagen, pode-se observar aglomerados que possuem partículas com dimensões similares as da argila sem tratamento, porém,

apresentando espaços vazios, isto é, estrutura mais “aberta”. Possivelmente, esse fato, deve-se a intercalação do sal quaternário de amônio nas lamelas da argila ⁽¹⁰⁾.

Inchamento de Foster

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 apresentadas na tabela abaixo para o teste de inchamento de Foster.

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 ⁽¹¹⁾.

Utilizando como adsorvente a argila Verde-Lodo organofílica e como solventes orgânicos a gasolina, o diesel e o querosene, foi feito o teste de inchamento de Foster e os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 1:

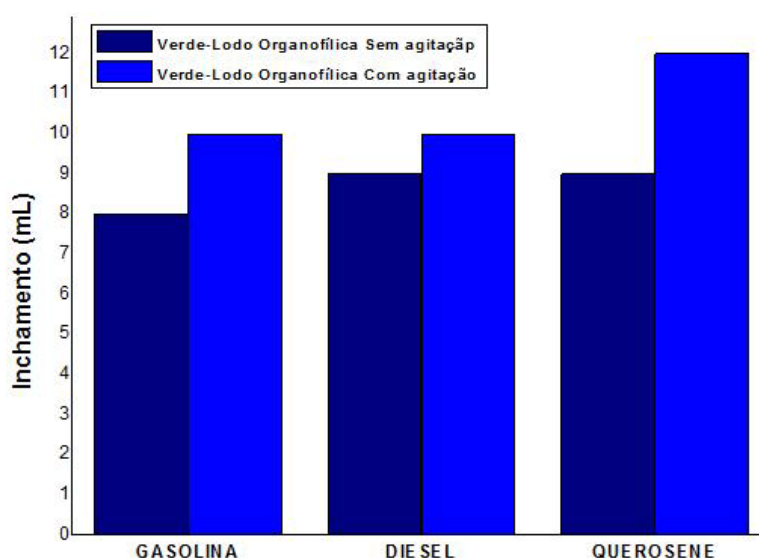


GRÁFICO 1 – Inchamento de Foster utilizando a argila Verde-Lodo organofílica (sem e com agitação) em solventes orgânicos.

De acordo com os resultados apresentados no gráfico, em relação à tabela de referencia adotada pelo LMPSol foi observado o alto inchamento em gasolina, diesel e querosene com e sem agitação.

Os resultados do inchamento da argila organofílica Verde-Lodo, conforme a TAB. 5, comprovam a hidrofobicidade da argila organofílica sintetizada, pois esta se dispersou e inchou em compostos orgânicos. Consequentemente, um alto resultado de inchamento, além da dispersabilidade mostra a afinidade da argila em compostos orgânicos ⁽¹²⁾.

CONCLUSÕES

De acordo com o DRX foi possível observar que a amostra natural utilizada trata-se de uma argila esmectítica e confirmar a obtenção do material organofílico, já que a distância basal foi de 15,16 Å para a argila natural e após o tratamento com o sal foi observada uma distância basal de 21,30 Å para amostra obtida com o sal Praepagen.

Através do MEV, pode-se perceber que não há distribuição homogênea na argila natural e que a argila organofílica possui estrutura mais “aberta”.

Em relação ao Inchamento de Foster pode-se chegar à conclusão de que ocorreu afinidade da argila organofílica com os compostos orgânicos (Gasolina, Diesel e Querosene).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro, ao CNPq e a CAPES pelas bolsas de mestrado e doutorado.

REFERÊNCIAS

(1) LEITE, F., RAPOSO, C. M. O., SILVA, S. M. L., ***Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas***, Cerâmica v.54, p.303-308, 2008.

- (2) LEE, J. F., MORTLAND, M. M., CHIOU, C. T., BOYD, S.A., ***Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities***, *Clays Clay Miner.*, v.38, p.113, 1990.
- (3) VALENZUELA DIAZ, F. R., ***Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas*** - 1994, 256p. Tese de Doutorado, Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.
- (4) PEREIRA K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA DIAZ, F. R., ***Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos***, *Revista Eletrônica de materiais e processos*, v.2.2, p.01-08, 2007.
- (5) CHOY, J. H; KWAK, S. Y; HAN, Y. S; KIM, B. W., ***New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions***, *Mater. Lett.*, v.33, p.143-147, 1997.
- (6) SHEM, Y. H., ***Preparations of organobentonite using nonionic surfactants***, *Chemosphere* v.44, p.989-995, 2001
- (7) WANG, C. C; JUANG, L. C; LEE, C. K; HSU, T. C; LEE, J. F; CHAO, H. P., ***The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its correspondin g purified montmorillonite***, *J. Colloid Interface Sci.*, v.280, p.27-35, 2004.
- (8) XI, Y; DING, Z; HE, H; FROST, R. L., ***Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study***, *J. Colloid Interface Sci.* v.277, p.116-120, 2004.
- (9) CABRAL, S. B., ***Remoção de cromo proveniente de efluentes sintéticos utilizando argilas organofílicas*** – 2008, 96p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.
- (10) PEREIRA, K. R. O., ***Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba*** - 2003, 95p.

Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.

(11) VIANNA, R. M. M. G. ***Estudo em escala de laboratório da adsorção de componentes orgânicos do vinhoto em argila organofílica*** – 2001, 89p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo- SP.

(12) KILÇA, T. B. ***Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno*** - 2006, 81p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANOCCLAY FROM CLAY GREEN-SLUDGE IN NATURA.

ABSTRACT

Clays modified with quaternary ammonium salts, called organoclays, have affinity for organic compounds getting expanded. Intercalation of organic surfactant between the clay's layer changes the surface properties from hydrophilic to hydrophobic and increase substantially the basal space between layers. The organoclays have been applied in the pulp and paper industry and to drill oil wells. The work's objective is to prepare organoclays from fresh green clay-sludge and quaternary ammonium chloride, stearyl dimethyl ammonium (Praepagen WB). The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and tests of expansion by swelling of Foster. The results showed appropriate conditions in organophilization process. Through XRD could be proved the increase in basal spacing for the clay modified related to the fresh clay.

Keywords: Organoclays, quaternary ammonium salt, characterization