ARGILA MODIFICADA QUIMICAMENTE COM DOIS TIPOS DE SAIS QUATERNÁRIO DE AMÔNIO

A. S. D. Wanderley[1*], S. V. Oliveira [1], E. M. Araújo[1]
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG – Campina Grande-Pb
Depto de Engenharia de Materiais, Avenida Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande.
1* Rua José Amaro Guimarães, 80, Bairro Novo, CEP 58450-000, Boqueirão - PB
1* arianasdw@hotmail.com

RESUMO

Argila é um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturada com uma quantidade limitada de água. Nas dispersões aquosas de bentoníticas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonítica, passando-a de hidrofílica para organofílica. Nesta pesquisa foi utilizado dois modificadores orgânicos, Cetremide e Dodigen, para modifica quimicamente uma argila bentonítica. O objetivo é caracterizar o material argiloso para avaliar a hidrofobicidade e a perda de massa como também a decomposição dos sais em estudo presente na argila modificada. A argila foi caracterizada por Inchamento de Foster e Termogravimetria (TG). Os resultados apresentados por Inchamento de Foster comprovaram o caráter hidrofóbico da argila bentonítica sódica organofílica. Por meio da termogravimetria observou que entre 100 e 420 ºC ocorre a decomposição inicial do sal cetremide e entre 100 e 354ºC a do sal dodigem.

Palavras – chaves: Argilas nacionais, Argilas organofílicas, nanocompósitos.

INTRODUÇÃO

As argilas são materiais usados pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas. Recentemente, o interesse em seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridem o meio ambiente quando descartados, a abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço [(1,2)].

A argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gibsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas, caracterizando-se por ser constituída essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos; possuir elevado teor de partículas de diâmetro abaixo de 2 μm; quando pulverizada e umedecida, torna-se plástica; após secagem é dura e rígida e após queima em uma temperatura elevada (superior a 1000 ºC) adquire dureza de aço [(3)].

Bentonitas são argilas compostas predominantemente por argilas esmectíticas, geralmente montmorilonitas e caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros (com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices), entre duas folhas de tetraedros (com silício no centro e oxigênios nos vértices), formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas). Substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha de tetraedros e Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na folha de octaedros acontecem na formação geológica das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas. Essa carga negativa é compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar [4,5].

As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800 m^2/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100 g e tixotropia. Estas características conferem à bentonita propriedades bastante específicas que têm justificado um grande número de aplicações [6,7].

Segundo Souza Santos (1989) [1], quando há predominância de um tipo de cátion, por exemplo, sódio ou cálcio, a bentonita é chamada pelo cátion como sódica ou cálcica. Quando não há preponderância de um tipo de cátion, a bentonita é chamada de policatiônica.

Argilas bentoníticas contendo o sódio como cátion de troca, podem ser modificadas com sais quaternários de amônio para a obtenção de complexos argila-compostos orgânicos denominados de argilas organofílicas. Este tipo de complexo apresenta grande interesse industrial e tem sido amplamente estudado. A argila bentonítica sódica passa de hidrofílica para organofílica quando seus cátions trocáveis são substituídos pelos cátions do sal [1,8].

A preferência quanto ao uso de argila esmectítica para a síntese de complexos argila-compostos orgânicos deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais [1].

De acordo com Leite et al. (2008) [5], os sais quaternários de amônio são responsáveis pela transformação da argila bentonítica em organofílica, introduzindo hidrofobicidade. Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácidos 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 [8,9].

Devido às afinidades por compostos orgânicos, as argilas organofílicas estão sendo largamente estudas e utilizadas (com índices previstos de crescimento exponenciais) na obtenção de nanocompósitos polímero/argila, com um melhor desempenho e de baixo custo em relação aos materiais já existentes no mercado atual. Por isso, o objetivo desse trabalho foi organofilizar e caracterizar uma argila bentonítica para posterior incorporação desta em nanocompósitos poliméricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foi utilizada uma argila bentonítica: de cor creme clara (Argila1), fornecidas em pó, pela Bentonisa do Nordeste S.A., localizada no município de Boa Vista/PB. Utilizaram-se dois sais quaternários de amônio: o Cetremide (brometo de hexadeciltrimetil amônio), fornecido no estado sólido e fabricado pela Vetec/SP e o Dodigen 1611 (cloreto de alquil dimetil benzil amônio), fornecido no estado de gel pela Clariant/PE. A argila foi então codificada da seguinte maneira: Argila 1 sem tratamento (A1ST), Argila 1 tratada com Cetremide (A1TC), Argila 1 tratada com Dodigen (A1TD).

Métodos

Procedimento para a obtenção da argila organofílica

Para a obtenção das argilas organofílicas foram realizados tratamentos distintos de acordo com cada tipo de sal quaternário e baseando-se na capacidade de troca de cátions (CTC) da argila. Para o sal Dodigen foi realizado o seguinte procedimento: foram preparadas dispersões contendo 800 ml de água destilada com 32 g de argila que foram adicionadas aos poucos sob agitação mecânica. Após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 20 minutos. Foi adicionada uma solução contendo 20,53 g de água e 20,53 g do sal, e a agitação foi mantida por mais 20 minutos. Em seguida, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Depois desse tempo, foi realizada uma filtração para a retirada do excesso de sal, lavagem esta feita com 2.000 ml de água destilada, utilizando-se um funil de Büchner com um kitassato,

acoplado a uma bomba de vácuo. O material obtido após essa filtração foi secado numa estufa a 60 ± 5ºC num período de 48 horas. Após esse tempo, os aglomerados foram desagregados, utilizando-se um almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos que foram passados em peneira ABNT Nº 200 (abertura de 0,074 mm) para serem caracterizados posteriormente. Para a obtenção das argilas organofílicas utilizando-se o sal Cetremide há uma diferença na preparação em virtude do sal se apresentar na forma de pó. Para isto, foram preparadas dispersões contendo 1600 ml de água destilada para 32 g de argila. Inicialmente, um becker contendo água destilada foi aquecido com temperatura controlada de 80 ± 5ºC. Em seguida, a argila e o Cetremide (9,8 g) foram adicionados aos poucos e com agitação mecânica concomitante e contínua onde permaneceram por 20 minutos. Passado esse tempo, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Depois desse tempo, foi adotado o mesmo procedimento de filtração, desaglomeração e classificação granulométrica descrito anteriormente.

Teste de Inchamento de Foster

O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0 g de argila organofílica em 50 mL do solvente contido em proveta de 100 mL. 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: metanol (Vetec), acetona (Merck), óleo diesel e gasolina comercial (Petrobras).

Termogravimetria (TG)

As análises foram realizadas no Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás - CTGás, Natal, RN, em um equipamento TGA 51 da Shimadzu a uma vazão de 50 mL/min de ar, da temperatura ambiente até 900°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. em porta amostra de platina. Empregou-se cerca de 5mg de amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 1 para o teste de inchamento de Foster.

Tabela 1: Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa (mL/g)
Não inchamento	Igual ou inferior a 2
Baixo	3 a 5
Médio	6 a 8
Alto	Acima de 8

Fonte: Vianna et al., 2002.

Nas Figuras 1 e 2, estão apresentados, respectivamente, os resultados referentes ao teste de Inchamento de Foster utilizando como adsorvente, a Argila 1 tratada com os sais quaternários de amônio: Cetremide, (A1TC), e Dodigen (A1TD), sem e com agitação, nos solventes orgânicos metanol, acetona, diesel e gasolina.

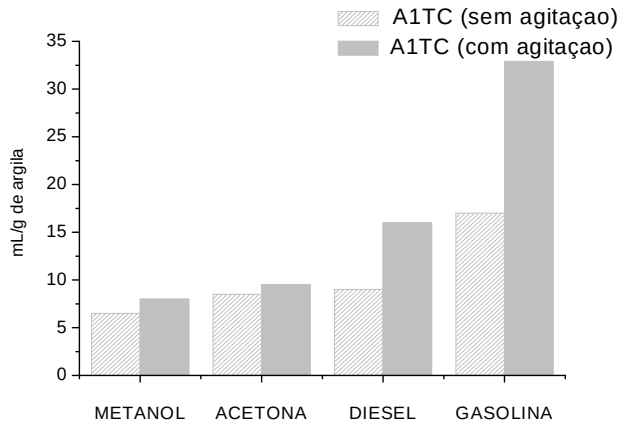

Figura 1: Inchamento de Foster utilizando a Argila 1 com sal Cetremide (com e sem agitação) em solventes orgânicos.

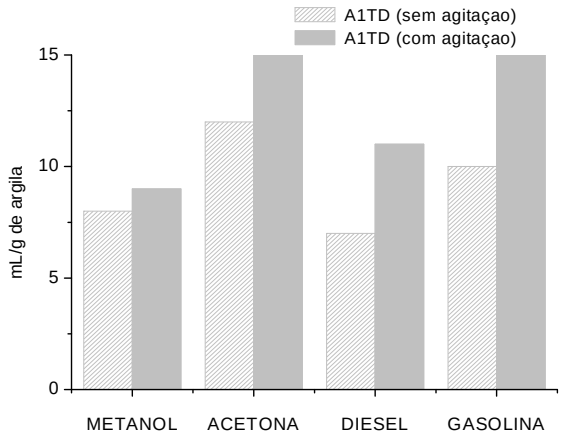

Figura 2: Inchamento de Foster utilizando a Argila 1 com sal Dodigen (com e sem agitação) em solventes orgânicos.

Tabela 1: Resultados numéricos obtidos para o Inchamento de Foster utilizando a Argila 1 com o sal Cetremide (sem e com agitação) em solventes orgânicos.

Solventes	Metanol	Acetona	Diesel	Gasolina
Sem agitação (mL/g)	8,0	12,0	7,0	10,0
Com agitação (mL/g)	9,0	15,0	11,0	15,0

Tabela 2: Resultados numéricos obtidos para o Inchamento de Foster utilizando a Argila 1 com o sal Dodigen (sem e com agitação) em solventes orgânicos.

Solventes	Metanol	Acetona	Diesel	Gasolina
Sem agitação (mL/g)	4,5	5,5	6,5	13,0
Com agitação (mL/g)	5,0	6,0	9,5	14,0

De acordo com os resultados nas Figuras 1 e 2, em relação à Tabela 1, observa-se que, a argila 1 sem agitação, apresenta alto teor de acetona e de gasolina, tanto para o sal Cetremide quanto para o sal Dodigen. Para o metanol, foi apresentado teor médio de

inchamento para os dois sais, havendo uma diferença em relação ao diesel, com alto teor para o sal Cetremide e médio para o Dodigen. Para a argila 1 com agitação, foram apresentados os seguintes resultados: alto teor de inchamento para acetona, diesel e gasolina tanto para o sal Cetremide quanto para o sal Dodigen, havendo uma diferença em relação ao metanol, com médio teor de inchamento para o sal Cetremide e alto pra o sal Dodigen.

As Figuras 3, 4 e 5, ilustram as curvas TG para as argilas 1, sem tratamento (A1ST), tratada com o sal Cetremide (A1TC), e tratada com o sal Dodigen (A1TD).

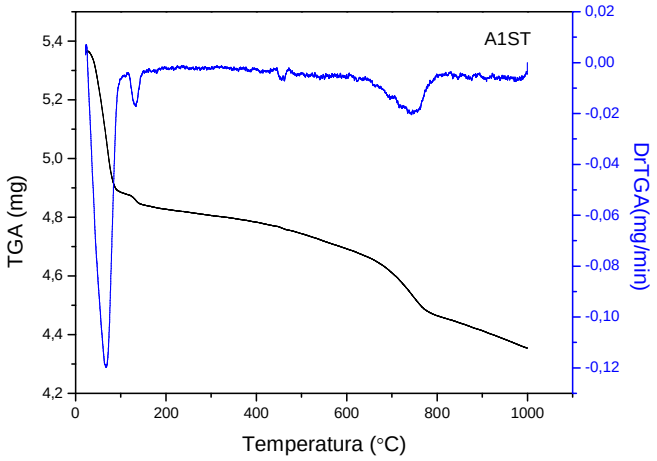

Figura 3: Análise Termogravimétrica da Argila 1 Sem Tratamento (A1ST).

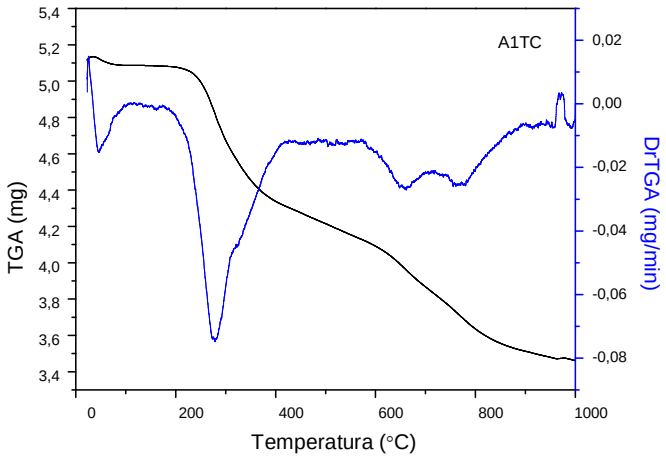

Figura 4: Análise Termogravimétrica da Argila 1 Tratada com Cetremide (A1TC).

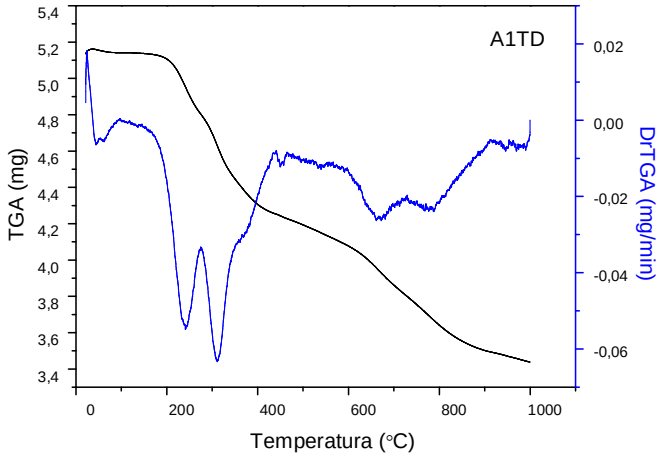

Figura 5: Análise Termogravimétrica da Argila 1 Tratada com Dodigen (A1TD).

Pode-se observar que a argila sem tratamento (Figura 3) apresenta uma faixa de perda de massa que ocorre entre 20 a 90°C, correspondente à perda de água adsorvida que volatiza em baixas temperaturas e outra na faixa de até 780°C, correspondente à deshidroxilação do argilomineral.

Para a (A1TC), Figura 4, ocorre a evaporação de água adsorvida abaixo de 100°C, e outra faixa entre 100 e 420 °C, correspondente ao início da decomposição do sal, e a partir dessa temperatura inicia-se a deshidroxilação do alumino-silicato.

Para a (A1TD), Figura 5, ocorre uma pequena perda de massa na faixa de 22 a 100 °C, com um máximo em 45°C, correspondente à perda de água adsorvida, e outra, na faixa de 100 a 354 °C, correspondente à decomposição inicial do sal Dodigen. A partir dessa faixa de temperatura inicia-se a decomposição final do sal.

CONCLUSÕES

Em relação ao teste de Inchamento de Foster foi constatado que, a Argila 1 tratada com o sal Cetremide apresentou maior afinidade no solvente gasolina, e a Argila 1 tratada com o sal Dodigen apresentou maior afinidade com o solvente acetona. Estes resultados confirmam que a argila apresenta caráter orgânico. A análise térmica por TG realizada nas argilas apresentou perdas de massas correspondentes à perda de água adsorvida e decomposição dos sais quaternários de amônio utilizados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Clariant/PE, à Bentonisa União Nordeste S.A. (BUN) - PB, ao LABMat - Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, ao CNPq/PIBIC, à Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI) e ao MCT/CNPq, CAPES/PROCAD-NF e CAPES/PRO-ENGENHARIA, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Souza Santos, P., ***Ciência e Tecnologia de Argilas***, vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, p 234, 1989.

2. BARBOSA, R**.** ***Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)***, p.62, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2005.

3. Botelho, K. T., ***Síntese de Argilas Organofílicas e sua Incorporação em Polimerização in Situ para a Obtenção de Nanocompósitos Antichamas de Poliestireno***. P.95, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Agosto de 2006.

4. Cabral, S. B.; Rodrigues, S. C. G.; Pereira, K. R. O.; Valenzuela Díaz, F. R.; Rodrigues, M. G. F., Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo, ***Revista Eletrônica de Materiais e Processos***, vol. 4.3, p. 21-28, 2009.

5. Leite, I. 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 54***, p. 303-308 (2008).

6. Pereira, K. R. O.; Rodrigues, M. G. F.; Valenzuela Díaz, F. R., Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos, ***Revista Eletrônica de Materiais e Processos***, vol. 2.2, p. 01-08, 2007.

7. Porto, J. P. P. e Aranha, I. B., ***Caracterização cristaloquímica preliminar de bentonitas brasileiras***, Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.pdf, Acesso em: julho, 2010.

8. Vianna, M. M. G. R.; José, C. L. V.; Pinto, C. A.; Büchler, P. M.; Valenzuela Díaz, F. R., Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos, ***Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom)***, São Paulo, p. 1860-1871, 2002.

9. Viotti, G. C. A., ***Desenvolvimento e Caracterização de Argilas Organofílicas para Uso em Alimentação Animal como Adsorvente Inativador de Micotoxinas: Aflatoxina B1 e Fumonisina B1***, Tese de Doutorado em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, Agosto de 2006.

CHEMICALLY MODIFIED CLAY WITH TWO TYPES OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS

ABSTRACT

Clay is a natural material earthy texture and low texture, which develops plasticity when mixed with a limited amount of water. In the aqueous dispersion of sodium bentonite, organic cations of the salt substitute the cations of sodium bentonite, passing it from hydrophilic to organophilic. This research used two organic modifiers and Cetremide Dodigen to a chemically modified bentonite clay. The goal is to characterize the clay material to evaluate the hydrophobicity and mass loss but also the decomposition of salts in the clay in this study changed. The clay was characterized by swelling of Foster and Thermogravimetry (TG). The results presented by swelling of Foster confirmed the hydrophobic character of organophilic sodium bentonite clay. By means of thermogravimetry showed that between 100 and 420 ° C occurs the initial decomposition of the salt Cetremide and between 100 and 354 ° C the salt Dodigen.

Keywords: national clay, organoclay, nanocomposites.