

ESTUDO COMPARATIVO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS ATRAVÉS DA CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS

B.M.A de BRITO ⁽¹⁾, J.M.CARTAXO ⁽¹⁾, J.M.R.COSTA ⁽¹⁾, H.C.FERREIRA ⁽¹⁾
(1) Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó.
bruninha.michele@hotmail.com

RESUMO

As argilas do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita, são muito utilizadas na preparação de argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, elevada CTC e capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese, seja rápida e eficiente. Neste contexto, a presente pesquisa teve como objetivo realizar um estudo comparativo de argilas organofilizadas com tensoativos iônicos através de suas respectivas CTC. Foram selecionadas quatro amostras de argilas bentoníticas, chocolate (Boa Vista, PB), brasgel (industrializada), bentonita escura (Pedra Lavrada, PB), bentonita M400 (industrializada). As amostras naturais foram caracterizadas através de DRX, EDX, AT e AG e as amostras organofilizadas através de DRX.

Palavras-chaves: Argilas organofílicas, CTC, tensoativos iônicos.

INTRODUÇÃO

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas de bentonitas. Bentonitas podem ser definidas como rochas constituídas essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela devitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica⁽¹⁾. Atualmente pode ser definida como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a sua origem geológica⁽²⁻⁴⁾.

A preferência quanto ao uso das argilas bentoníticas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais; isso faz com que as reações de intercalação sejam rápidas e que as reações governadas por troca de cátions e adsorção sejam 100% completas⁽⁵⁾. As argilas organofílicas

possuem um grande número de aplicações devido às suas características peculiares. São amplamente utilizadas nas indústrias como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e no controle do meio-ambiente⁽³⁾.

As argilas esmectíticas, quando dispersas em meio aquoso podem tornar-se organofílicas com a adição de tensoativos⁽⁶⁻⁸⁾. Os tensoativos iônicos 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 argilas esmectíticas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílicas^(2, 8).

Segundo Souza Santos (1992), a preferência quanto ao uso de argilas bentoníticas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Sendo CTC, o número total de cátions trocáveis que uma argila pode apresentar, onde quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. As argilas bentoníticas estão entre as argilas que apresentam as maiores CTC, variando de 80 a 150 meq/100g⁽⁹⁾.

Com esse intuito, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo comparativo de argilas organofilizadas com tensoativos iônicos através de suas respectivas capacidades de troca de cátions.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionadas quatro amostras de argilas bentoníticas, chocolate (Boa Vista, PB), brasgel (industrializada), bentonita escura (Pedra Lavrada, PB), bentonita M400 (industrializada). A caracterização das amostras das argilas naturais, industrializadas e organofilizadas foi efetuada por meio das seguintes técnicas: análise química por fluorescência de raios X; difração de raios X; análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD). Também foi realizado a capacidade de troca de cátions através da metodologia de adsorção de azul de metileno⁽¹⁰⁾ das amostras naturais e ativadas com

carbonato de sódio nas proporções de 75, 100, 125 e 150meq/100g de argila seca. As amostras passaram pelo processo de organofilização com a utilização dos tensoativos iônicos Praepagem WB e HY.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão apresentados os resultados das caracterizações das amostras estudadas. Nas Figuras 1 a 4 estão apresentados os difratogramas das amostras na forma natural.

Analisando-se o difratograma da Figura 1, observou-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 14,4Å, 4,43Å e 3,09Å presença do argilomineral esmectita e presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,22Å, 3,32Å, 2,45Å e 1,81Å.

De acordo com o difratograma da Figura 2, observou-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar basal de 14,38Å, presença do argilomineral esmectita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,43Å e 3,09Å e presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,23Å, 3,34Å, 2,45Å e 1,81Å.

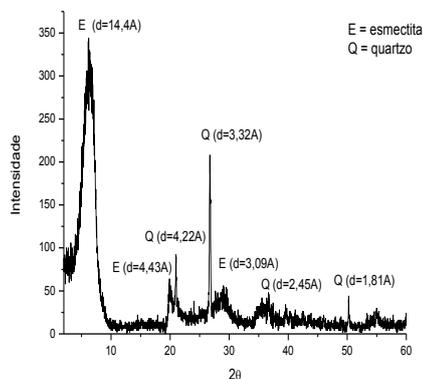


Figura 1: Difratograma da amostra chocolate natural

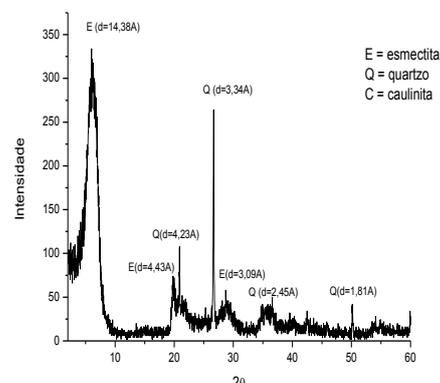


Figura 2: Difratograma da amostra brasgel natural

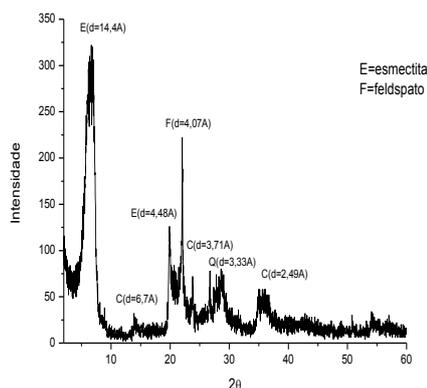


Figura 3: Difratograma da amostra branca natural

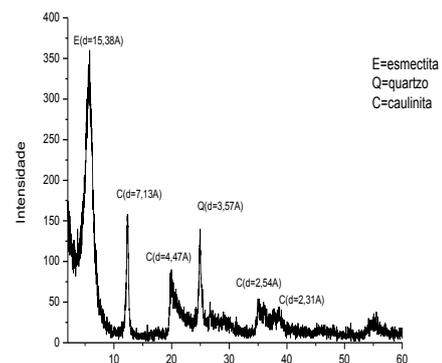


Figura 4: Difratograma da amostra bentonita escura natural

Conforme mostra o difratograma da Figura 3, observou-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 14,4Å, 4,48Å presença do argilomineral caulinita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 6,7Å, 3,71Å e 2,49Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 3,33Å e presença de feldspato, caracterizado pela distância interplanar basal de 4,07Å.

Já o difratograma da Figura 8, observou-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar basal de 15,38Å, presença do argilomineral caulinita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 7,13Å, 4,47Å, 2,54Å e 2,31Å e presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 3,57Å.

Na Tabela 1, estão apresentadas as composições químicas das amostras estudadas.

Tabela 1 - Composição química das argilas estudadas.

Óxidos Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	Outros Óxidos (%)	PR (%)
Chocolate	59,77	17,31	2,21	10,37	0,30	--	1,28	8,72
Brasgel Na ⁺	62,33	16,45	2,09	7,76	1,26	1,65	1,7	6,61
Branca	67,33	18,61	3,37	--	--	2,02	2,86	5,80
Bent. Escura	55,24	33,30	2,55	6,42	--	--	2,48	10,27

PR – Perda ao Rubro.

As amostras analisadas apresentaram baixos teores de CaO e MgO bem como de Na₂O. Já os teores de Fe₂O₃ foram da ordem de 6-10%, valores estes possivelmente relacionados aos argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita, segundo dados de Souza Santos (1992), sendo também semelhante aos teores observados nas amostras de Boa Vista, PB^(10,11).

As Figuras 5 a 8 apresentam as curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais das argilas bentoníticas analisadas.

Analisando a curva de ATD da argila chocolate (Figura 5), foram observadas as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico em aproximadamente 95°C característica da presença de água livre e adsorvida;

banda exotérmica com máximo em 909°C relacionado à nucleação de mulita com formação do quartzo β .

Analisando a curva de ATG, ainda na Figura 5, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de cerca de 18,51%.

Analisando a curva de ATD da argila brasgel (Figura 6), foram observadas as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico em aproximadamente 98°C característica da presença de água livre e adsorvida; banda exotérmica com máximo em 900°C relacionado à nucleação de mulita com formação do quartzo β .

Analisando a curva de ATG, ainda na Figura 6, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de cerca de 17,73%.

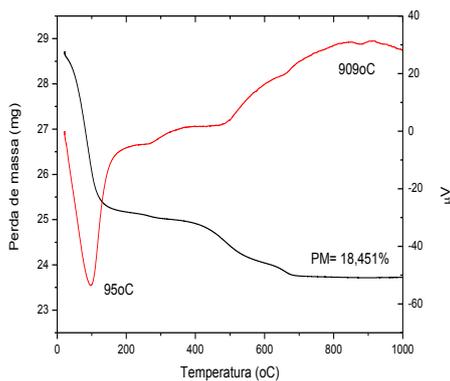


Figura 5: Curvas de análise térmica da

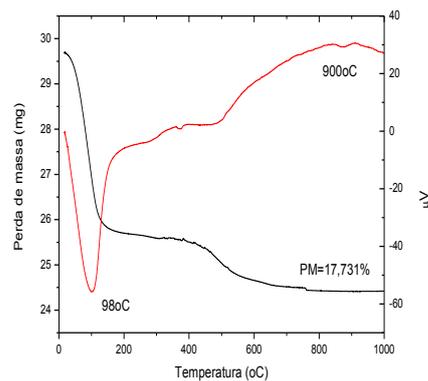


Figura 6: Curvas de análise térmica

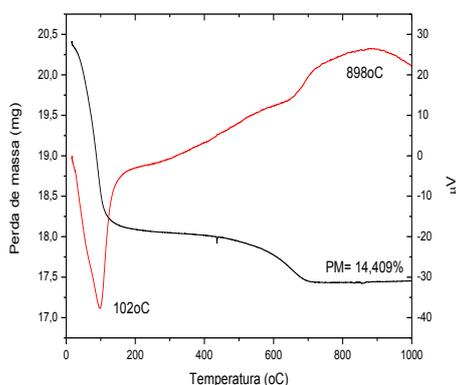


Figura 7: Curvas de análise térmica da amostra branca natural

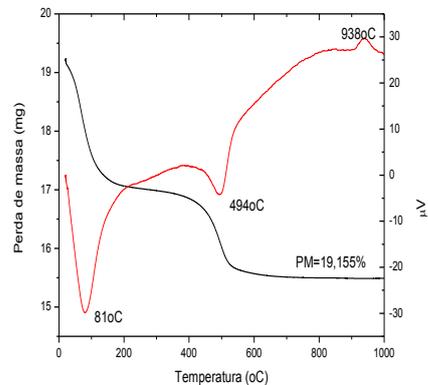


Figura 8: Curvas de análise térmica da amostra bentonita escura

Analisando a curva de ATD da argila branca (Figura 7), foram observadas as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico em aproximadamente

102°C característica da presença de água livre e adsorvida; banda exotérmica com máximo em 898°C relacionado à nucleação de mulita com formação do quartzo β .

Analisando a curva de ATG, ainda na Figura 7, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de cerca de 14,41%.

Analisando a curva de ATD da argila bentonita escura (Figura 8), foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica em torno 81°C característica da presença de água livre e adsorvida; banda endotérmica com máximo em 494°C característica da presença de hidroxilas da folha octaédrica e banda exotérmica com máximo em 938°C relacionado à nucleação de mulita com formação do quartzo β .

Analisando a curva de ATG, ainda na Figura 8, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de cerca de 19,15%.

As Tabelas 2 e 3, apresentam resultados das análises granulométricas das argilas estudadas: chocolate, brasgel, branca e bentonita escura, respectivamente, após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersas em água.

Tabela 2 - Análise granulométrica por difração de laser (AG) das argilas estudadas.

Amostra	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Volume acumulado com Φ médio abaixo de 2 μm (%)
Chocolate	3,72	2,60	39,98
Brasgel	12,22	9,25	12,00
Branca	8,52	4,59	22,35
Bent. Escura	5,14	4,47	16,01

Observou-se que a argila chocolate (Tabela 2 e 3), apresentou diâmetro médio das partículas de 3,72 μm , diâmetro a 50% de 2,60 μm e volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 μm de 39,98%, que corresponde à fração argila, e 59,88% correspondente ao teor de silte.

Tabela 3 - Distribuição granulométrica por tamanho de partículas das argilas estudadas.

Amostra	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)
Chocolate	39,98	59,88	0,14
Brasgel	12,00	61,47	26,53
Branca	22,35	65,88	11,77
Bent. Escura	16,01	83,99	0,00

Observou-se também que a argila brasgel (Tabela 2 e 3), apresentou diâmetro médio das partículas de 12,22 μm , diâmetro a 50% de 9,25 μm e volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 μm de 12%, que corresponde à fração argila, e 61,47% correspondente ao teor de silte.

Já a argila branca (Tabela 2 e 3), apresentou diâmetro médio das partículas de 8,52 μm , diâmetro a 50% de 4,59 μm e volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 μm de 22,35%, que corresponde à fração argila, e 65,88% correspondente ao teor de silte. . Esta amostra bem como a amostra chocolate apresentam elevados percentuais de partículas abaixo de 2,0 μm (39,98% e 22,35%, respectivamente). Segundo FERREIRA (2009), uma granulometria com grande presença de finos propicia um aumento da CTC e da área específica, o que ficou comprovado na Tabela 4, que apresenta elevados valores de CTC e AE para as argilas chocolate e branca, as quais demonstrarão uma possível organofilização mais eficiente que as demais.

Com relação a argila bentonita escura (Tabela 2 e 3), observou-se diâmetro médio das partículas de 5,14 μm , diâmetro a 50% de 4,47 μm e volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 μm de 16,01%, que corresponde à fração argila, e 83,99% correspondente ao teor de silte.

Na Tabela 4 estão dispostos os resultados de capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE) das amostras naturais e ativadas com carbonato de sódio nas seguintes proporções: 75, 100, 125 e 150 meq/100g de argila seca.

Tabela 4 - Resultados de CTC e AE das amostras analisadas

Argila	Estado	CTC	Área específica (m ² /g)
Chocolate	Natural	92	718
	Média (ativadas)	88	687
Brasgel Na ⁺	Natural	80	625
	Média (ativadas)	79	616
Branca	Natural	76	593
	Média (ativadas)	72	562
Bentonita escura	Natural	64	500
	Média (ativadas)	64	499

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, pode-se observar que todas as amostras ativadas com carbonato de sódio apresentaram média de valores para CTC e AE muito próxima das amostras naturais. Sendo assim, as proporções utilizadas para os tensoativos Praepagem WB e HY não tiveram modificações consideráveis com relação a utilização das argilas naturais e ativadas com carbonato de sódio, conforme mostram as Figuras 9 a 12.

Conforme pode ser observado nas Figuras 9a e 9b as proporções dos tensoativos Praepagem WB e HY utilizadas para o processo de organofilização da argila chocolate não houve modificações quando comparado a argila no estado natural e ativada. Observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de 39,23Å organofilizada no teor de 30% de Praepagem WB (Figura 9a) e 14,24Å organofilizada no teor de 19% de Praepagem HY (Figura 9b). O aumento do pico (Figura 9a) característico do argilomineral esmectítico de cerca de 14Å para aproximadamente 39Å, indica que houve a intercalação dos tensoativos na fração argila, sendo assim, ficou comprovado que o teor indicado pela CTC para o tensoativo Praepagem HY para a argila brasgel foi insuficiente para transformá-la em organofílica.

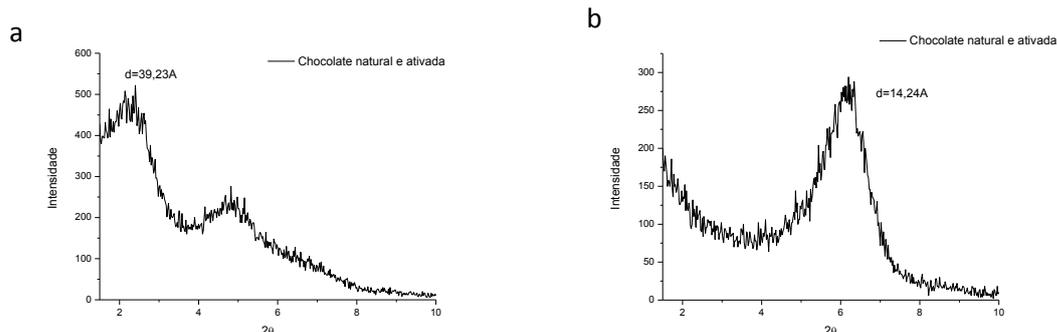


Figura 9: Difractogramas referentes a amostra chocolate (a) Nas proporções de 30% de Praepagem WB (b) Nas proporções de 19% de Praepagem HY.

Para a amostra brasgel (Figuras 10a e 10b) as proporções dos tensoativos Praepagem WB e HY utilizadas para o processo de organofilização da argila brasgel não houve modificações quando comparado a argila no estado natural e ativada. Observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de 34,75Å organofilizada no teor de 28% de Praepagem WB (Figura 10a) e 14,33Å organofilizada no teor de 17% de Praepagem HY (Figura 10b). O aumento do pico (Figura 10a) característico do argilomineral esmectítico de cerca de 14Å para aproximadamente 34Å, indica que houve a intercalação dos tensoativos na fração argila, sendo assim, ficou comprovado que o teor indicado pela CTC para o tensoativo Praepagem HY para a argila brasgel foi insuficiente para transforma-lá em organofilica.

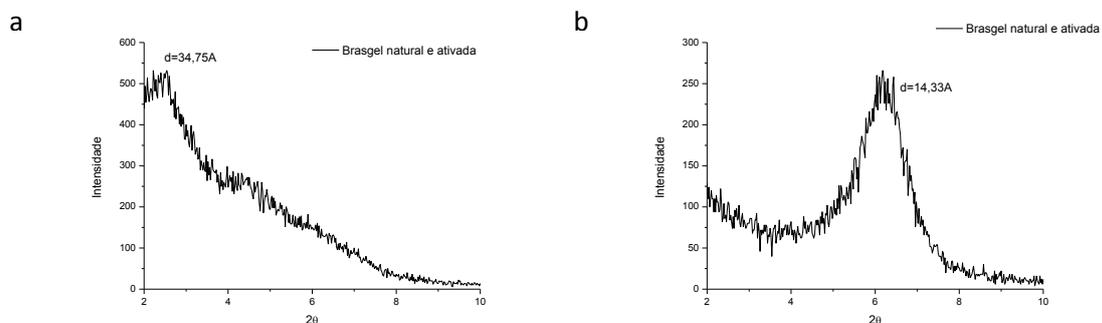


Figura 10: Difrátogramas referentes a amostra brasgel (a) Nas proporções de 28% de Praepagem WB (b) Nas proporções de 17% de Praepagem HY.

Já para as Figuras 11a e 11b as proporções dos tensoativos Praepagem WB e HY utilizadas para o processo de organofilização da argila branca houve uma pequena modificações quando comparado a argila no estado natural e ativada. Observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de 33,56 e 31,86Å organofilizada no teor de 26 e 27% de Praepagem WB (Figura 11a), respectivamente, e 13,8 e 14Å organofilizada no teor de 16 e 17% de Praepagem HY (Figura 11b), respectivamente. O aumento do pico (Figura 11a) característico do argilomineral esmectítico de cerca de 14Å para aproximadamente 33 e 31Å, indica que houve a intercalação dos tensoativos na fração argila, sendo assim, ficou comprovado que o teor indicado pela CTC para o tensoativo Praepagem HY para a argila brasgel foi insuficiente para transforma-lá em organofilica.

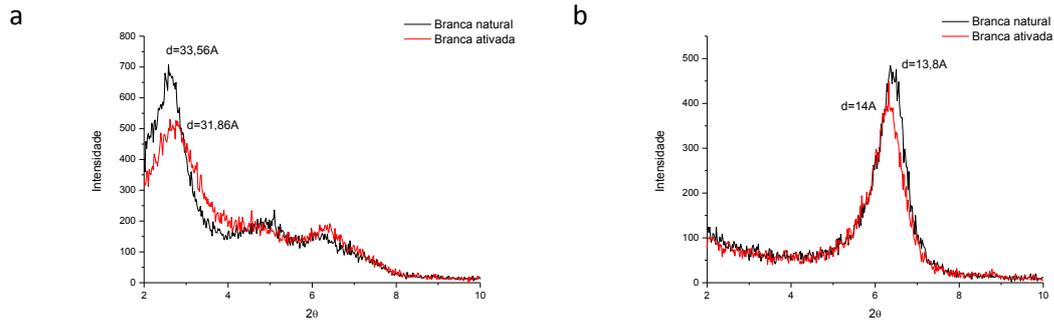


Figura 11: Difratomogramas referentes a amostra branca (a) Nas proporções de 26 e 27% de Praepagem WB (b) Nas proporções de 16 e 17% de Praepagem HY.

Conforme pode ser observado nas Figuras 12a e 12b as proporções dos tensoativos Praepagem WB e HY utilizadas para o processo de organofilização da argila bentonita escura não houve modificações quando comparado a argila no estado natural e ativada. Observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de $40,68\text{\AA}$ organofilizada no teor de 22% de Praepagem WB (Figura 12a) e $14,15\text{\AA}$ organofilizada no teor de 14% de Praepagem HY (Figura 12b). O aumento do pico (Figura 12a) característico do argilomineral esmectítico de cerca de 14\AA para aproximadamente 40\AA , indica que houve a intercalação dos tensoativos na fração argila, sendo assim, ficou comprovado que o teor indicado pela CTC para o tensoativo Praepagem HY para a argila brasgel foi insuficiente para transformá-la em organofílica.

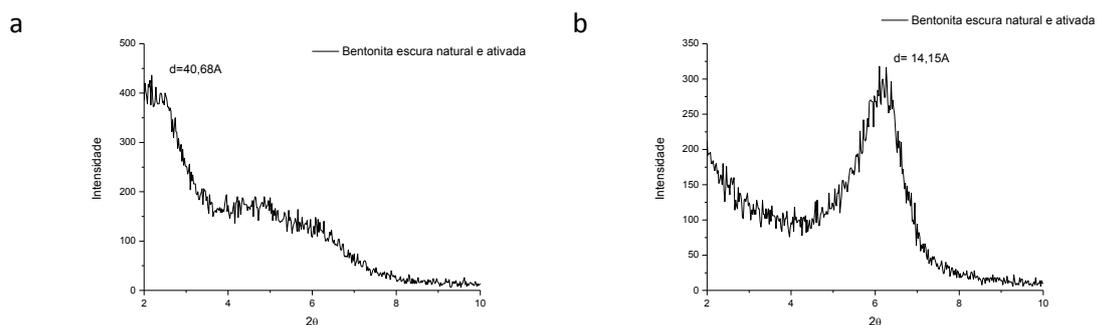


Figura 12: Difratomogramas referentes a amostra bentonita escura (a) Nas proporções de 22% de Praepagem WB (b) Nas proporções de 14% de Praepagem HY.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos nesta pesquisa, concluiu-se que:

- os ensaios de caracterização evidenciaram que as amostras são constituídas por argilomineral do grupo da esmectita, com a presença de minerais acessórios, principalmente caulinita e quartzo, podendo ser denominada de bentonita;
- os valores de CTC das argilas estudadas tiveram modificações insignificantes quando comparados os valores das argilas naturais e ativadas com carbonato de sódio;
- os teores indicados pela CTC para o tensoativo iônico Praepagem HY mostraram-se insuficientes para transformar as argilas estudadas em organofílicas;
- os teores indicados pela CTC para o tensoativo iônico Praepagem WB conduziram a resultados adequados com relação a incorporação do tensoativo na fração argila das amostras estudadas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERENCIAS

- [1] C. S. Ross, E. V. Shannon. The Minerals of Bentonite and Related Clays and their Physical Properties. J. Am. Ceram. Soc. 9, 1926.
- [2] A. R. V. Silva, H. C. Ferreira. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica Materiais e Processos 3, 3, 2008.
- [3] G. Lagaly, Clay Miner. 16, 1981.
- [4] F. R. Valenzuela Díaz, P. Souza Santos, H. L. Souza Santos. A Importância das Argilas Industriais Brasileiras. Parte II. Química Industrial v.5, n.42, 1992.
- [5] P. Souza Santos, *Tecnologia de argilas*, Ed. Edgard Blücher. vol. 1, 1992.
- [6] J. F. Lee, M. M. Mortland, C. Tchiou, S. A. Boyd, Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (1985) 2953.
- [7] T. Permien, G. Lagaly, Colloid Polym. Sci. 272 (1990) 1306.
- [8] F. R. Valenzuela Díaz. A Importância das Argilas Industriais Brasileiras. Parte I. Química Industrial v.5, n.42, 1992.
- [9] BATISTA, A. P.; MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Caracterização de argilas bentoníticas de

Cubati-PB. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3. Campina Grande, PB, Brasil, 2009.

[10] H. C. Ferreira, T. Chen, A. R. Zandonadi, P. Souza Santos. Determinação da CTC de Argilas Montmoriloníticas pelo Método de Adsorção de Azul de Metileno. Cerâmica 20, 79, 1974.

[10] MACHADO, J. C., Reologia de Fluidos: Aplicação na Engenharia de Petróleo, Salvador: Petrobrás, 1983.

[11] MENEZES, R. R.; MELO, L. R. L.; FONSECA, F. A. S.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A., Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2, p. 36-43, 2008.

[12] FERREIRA, H. S., Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos. 2009. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande.

COMPARATIVE STUDY OF CAPACITY THROUGH ORGANOCCLAYS CATION EXCHANGE

ABSTRACT

The smectite group of clays, especially montmorillonite, are widely used in the preparation of organophilic clays due to the small size of the crystals, CTC and high swelling capacity in water that cause the intercalation of organic compounds used in the synthesis, is rapid and efficient. In this context, the present study aimed to conduct a comparative study of organoclay with ionic surfactants through their CTC. We selected four samples of bentonite clay, chocolate (Boa Vista, PB), Bragel (industrialized), bentonite dark (Drafted Stone, PB), bentonite M400 (industrialized). The natural samples were characterized by XRD, EDX, AT, AG and organophilized samples by XRD.

Keywords: Organoclay, CTC, ionic surfactants.