# ESTUDO COMPARATIVO NA SÍNTESE DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARTINDO-SE DE UMA ARGILA BENTONÍTICA SÓDICA E CÁLCICA

J. V. M. de Figueirêdo[1]; M. S. A. da C. Aguiar[1]; L. R. Albuquerque[1]; K. R. de O. Pereira[2]; A. A. Cutrim[1]
[1]Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande. Rua Costa e Silva, Centro, 110, CEP: 58115-000, Puxinanã – PB, eng.viniciusmiranda@gmail.com
[2]Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

RESUMO

*As argilas organofílicas têm sido sintetizadas a partir de esmectíticas naturais sódicas ou cálcicas sodificadas. Neste trabalho objetivou-se avaliar o efeito da organofilização em argila sem o uso do processo de sodificação. Sintetizou-se argilas organofílicas utilizando uma argila sódica e outra cálcica. As curvas de difração de raios X indicaram que nas amostras houve o aumento da distância basal em relação à argila natural. O espectro na região do infravermelho indicou a presença de compostos orgânicos em ambas às amostras organofilizadas. O teste de inchamento de Foster indicou que as amostras organofílicas apresentaram alto inchamento em gasolina, diesel e xileno e baixo inchamento em n-parafina. De acordo com o teste de adsorção verificou-se que a amostra obtida a partir da argila sódica apresentou capacidade de adsorção de gasolina maior que a amostra obtida com argila cálcica, e o inverso ocorreu para o diesel.*

*Palavras-chave: Bentonita, argila sódica, argila cálcica, sorvente.*

## INTRODUÇÃO

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Todas as argilas são constituídas basicamente por partículas cristalinas de minerais conhecidos como “argilomineriais” (1).

Os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. Além dos argilominerais as argilas contêm, geralmente, outros materiais e minerais, tais como “matéria orgânica”, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita, e outros minerais residuais (1).

A argila bentonítica é uma rocha constituída essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, sendo principalmente a montmorilonita propriamente dita o argilomineral predominante. Esses argilominerais são característicos pela presença, em sua estrutura cristalina, de alumínio ou magnésio. Estruturalmente, a montmorilonita é constituída por diversas camadas empilhadas, contendo cátions entre duas camadas [2]. A Figura 1 ilustra a estrutura do argilomineral montmorilonita.

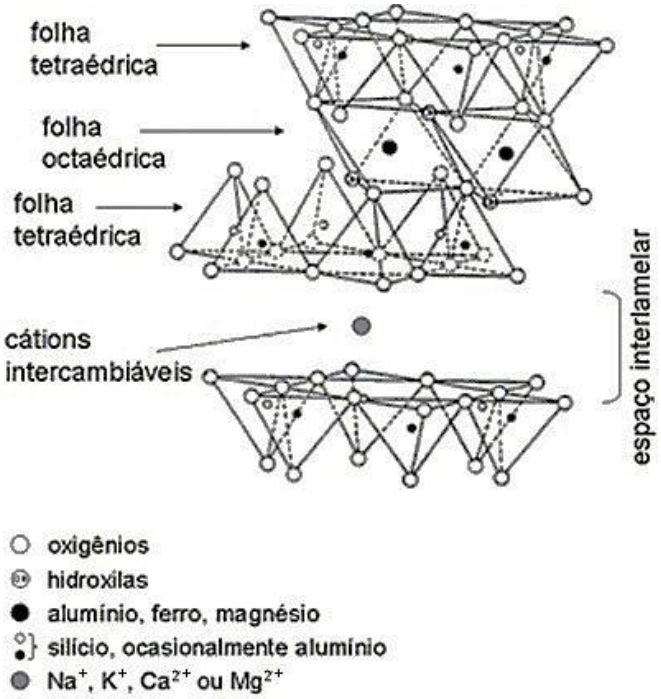


Figura 1 – Estrutura da montmorilonita [3].

As bentonitas podem ser classificadas de acordo com o cátion interlamelar predominante entre suas camadas: Se o cátion predominante for o sódio, a argila é denominada de sódica e apresenta capacidade de inchar em água; se o cátion predominante for o cálcio a argila é denominada de cálcica e não apresenta a capacidade de inchar em água [4]. A Figura 2 ilustra o comportamento de uma argila sódica e uma cálcica.

Em virtude da alta capacidade de troca catiônica, as argilas bentoníticas podem ser modificadas através da reação de troca catiônica com sais quaternários de amônio, de tal forma que os cátions interlamelares inorgânicos são substituídos por um cátion orgânico. Desta forma, não apresenta mais sua natureza hidrofílica, sendo considerada como organofílica [1,4].

A preferência quanto ao uso de bentonitas na síntese de argilas organofílicas deve-se ao fato destas possuírem pequenas dimensões dos cristais e elevada capacidade de troca catiônica (CTC) que varia, geralmente entre 70 e 90meq/100g de argila [4,5].

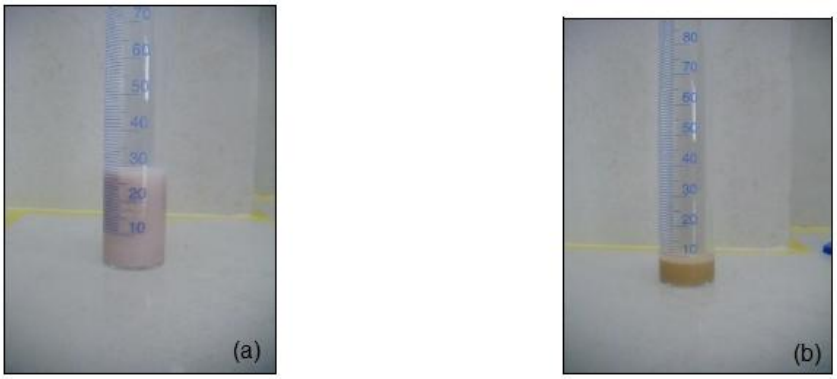


Figura 2 – Comportamento do inchamento de uma argila (a) sódica e (b) cálcica [2].

Neste estudo objetivou-se analisar a organofilização de uma argila naturalmente sódica e uma argila cálcica, sem que esta fosse submetida ao processo de sodificação antes da organofilização utilizando um sal quaternário de amônio.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das argilas organofílicas foi realizada com uma bentonita sódica, denominada de Bentogel-J importada, e uma cálcica, denominada de Bentogel-V nacional, fornecidas pela empresa BENTONISA Bentonita do Nordeste S.A., e sal quaternário de amônio (SQA) denominado comercialmente de Genamim-CTAC50 com relação argila/sal de 70meq/100g de argila.

O processo de síntese da argila organofílica foi realizado de acordo com Silva (2005) [6], sendo que não houve a sodificação da argila cálcica, apresentado no fluxograma da Figura 3.

Para efeito de organização a amostra sintetizada a partir da argila sódica foi denominada de Bentogel-J 70G e, a partir da argila cálcica foi denominada de Bentogel-V 70G.

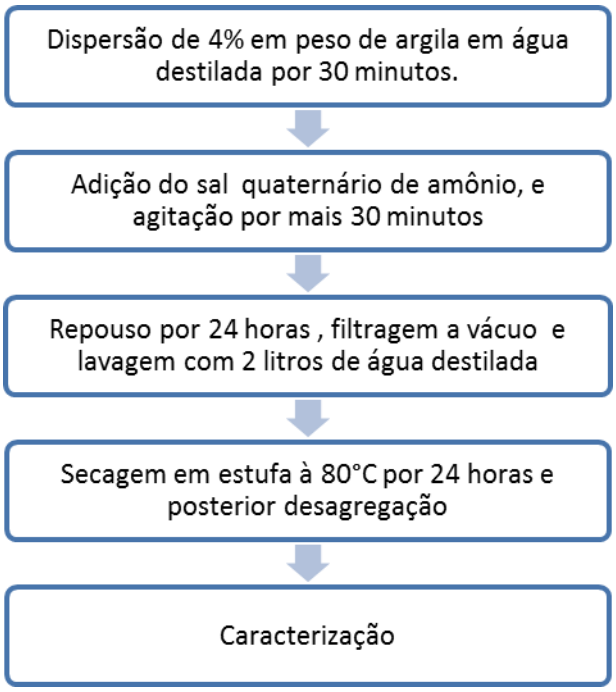


Figura 3 – Fluxograma da síntese da argila organofílica.

As amostras foram caracterizadas pela difração de raios X utilizando difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600, com fonte de radiação CuKα e varredura 2θ de 2 a 15$^{o}$.

Foi realizada a análise por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourrier (FTIR), em comprimentos de onda de 600 - 4000 cm$^{-1}$. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369.

O teste de inchamento de Foster foi realizado, com os solventes: gasolina, diesel, xileno e n-parafina, segundo metodologia apresentada por Valenzuela-Díaz (1994) [(7)], e consistiu em adicionar lentamente 1,00g de argila a 50mL do solvente contido em proveta graduada, permanecendo 24 horas em repouso e então mediu-se o volume ocupado pela argila, sendo assim obtido o valor do inchamento.

O teste de adsorção foi realizado baseado nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99. O mesmo seguiu as etapas descritas no fluxograma apresentado na Figura 4.

A expressão usada para mensurar a capacidade de adsorção está descrita na Equação A. Onde $P_1$ é o peso inicial da amostra e $P_2$ é o peso da amostra após adsorção.

$$Adsorção = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \text{ (A)}$$

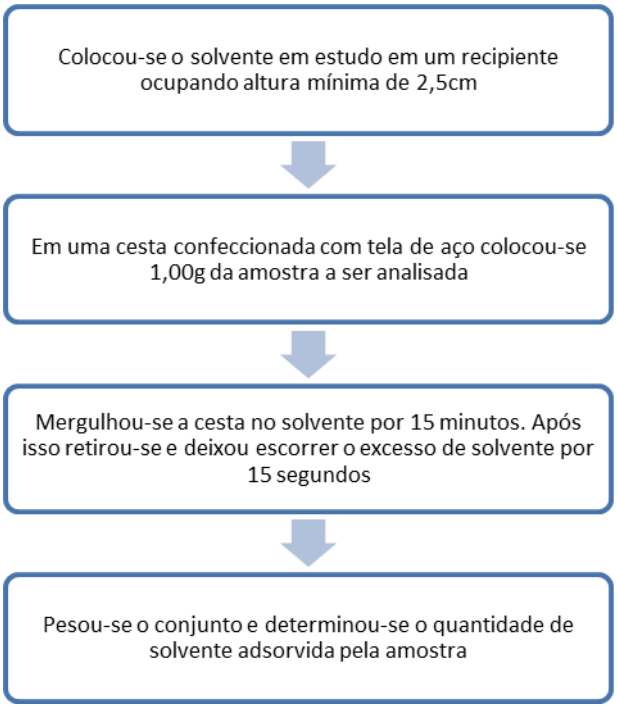


Figura 4 – Fluxograma representativo do teste de adsorção.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 5 são apresentas as curvas de difração de raios X para as argilas naturais.

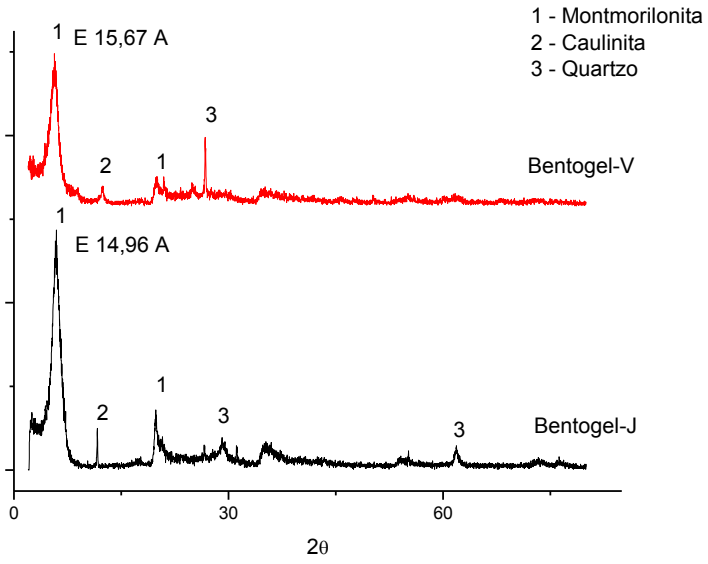


Figura 5 – Curvas de difração de raios X para as argilas naturais estudadas.

Observa-se na Figura 5, na região compreendida entre 5 e 7 2θ o aparecimento do pico na ordem de 14,96 Á, na curva correspondente à Bentogel-J, e o aparecimento do pico na ordem de 15,67 Á, na curva correspondente à Bentogel-V, que segundo Choy, et al. (1997) [8], corresponde ao grupo da esmectita/montmorilonítico.

Observa-se, também, a presença de picos característicos do argilomineral caulinita e da impureza quartzo, que segundo Souza Santos (1989) [1] são elementos encontrados em argilas bentoníticas.

Na Figura 6 são apresentadas as curvas de difração de raios X para as amostras tratadas.

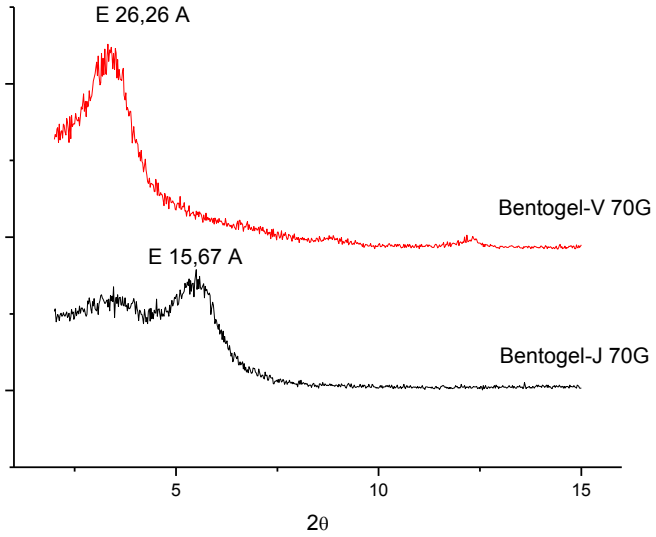


Figura 6 – Curvas de difração de raios X para as argilas tratadas.

Pelas curvas de difração apresentadas observa-se o aumento do distanciamento basal em ambas amostras tratadas de 14,96 Á para 15,67 Á para a argila Bentogel-J e de 15,67 Á para 26,26 Á para a argila Bentogel-V, evidenciando a intercalação das moléculas do sal entre as lamelas do argilomineral, uma vez que, segundo, Gopinath, Cruz e Freire (2003) [9] a intercalação do sal quaternário de amônio na estrutura da bentonita promove o aumento da distância interlamelar.

Na Figura 7 apresentam-se os espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier das amostras naturais e tratadas.

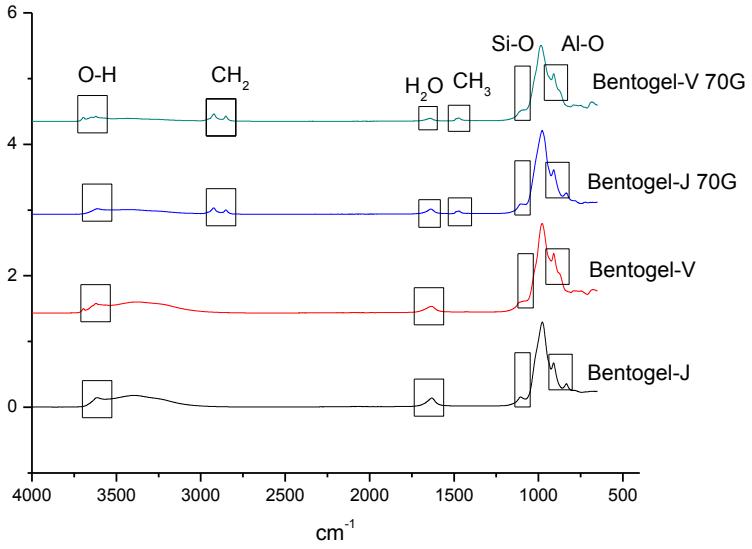


Figura 7 – Espectros na região do infravermelho para as argilas naturais e tradadas.

Nas quatro amostras é possível observar a presença das bandas na faixa de 3628 – 3633 $cm^{-1}$ e na faixa de 1630 $cm^{-1}$, que correspondem ao estiramento do grupo O-H e da água, respectivamente. O estiramento da ligação química Al-O aparece na faixa de 800 $cm^{-1}$. A banda na faixa de 1040 – 1100 $cm^{-1}$ correspondem ao estiramento Si-O. Estas últimas comprovam a presença dos elementos constituintes básicos da argila esmectita. Estes comprimentos de onda estão de acordo com Silverstein, Bassler, Morrill (1979) [10].

Em ambas as amostras tratadas observa-se a ocorrência de bandas na faixa de 2850 – 2930 $cm^{-1}$ e de 1480 $cm^{-1}$ que correspondem, respectivamente, ao estiramento dos grupos $CH_2$ e $CH_3$ [11]. Estas bandas indicam a ocorrência da organofilização da argila, uma vez que indicam a presença do sal quaternário de amônio nas amostras tratadas com o composto, estando de acordo com os resultados obtidos pela difração de raios X.

Na Figura 8 apresentam-se os resultados do inchamento de Foster em gasolina, diesel, xileno e n-parafina para as amostras tratadas.

O inchamento de Foster foi também realizado com as amostras naturais para efeito comparativo, porém observou-se que as mesmas apresentaram inchamento de 1mL/g. De acordo com Ramos Vianna, et al (2002) [11], pode ser considerado como não-inchamento.

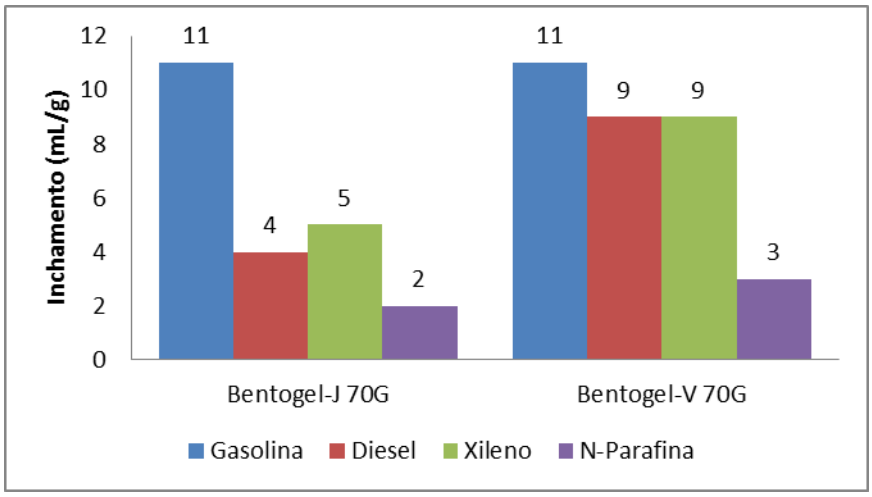


Figura 8 – Inchamento de Foster, das amostras tratadas, em solventes orgânicos.

Analisando os dados apresentados observa-se que as argilas tratadas apresentaram maior valor de inchamento no solvente gasolina. A Bentogel-V 70G apresentou resultados superiores em relação a Bentogel-J 70G, em diesel e xileno. Ambas apresentaram baixo inchamento em n-parafina.

A Tabela 1 apresenta os resultados do teste de adsorção nos solventes orgânicos, gasolina e diesel, para as amostras tratadas.

Tabela 1 – Resultados de adsorção de gasolina e diesel pelas argilas tratadas.

| Amostra | Solvente | |
|---|---|---|
| | Gasolina | Diesel |
| | Adsorção (g/g) | |
| **Bentogel-J 70G** | 6,18 | 2,96 |
| **Bentogel-V 70G** | 5,25 | 3,83 |

Analisando os resultados expostos verifica-se que a argila Bentogel-J 70G apresentou maior capacidade de adsorção de gasolina em relação a Bentogel-V 70G. Quanto ao solvente diesel, observou-se que a argila Bentogel-V 70G apresentou maior capacidade de adsorção em relação a Bentogel-J 70G.

CONCLUSÕES

Ao término deste estudo foi possível observar que através de reações de troca catiônica pode-se intercalar moléculas orgânicas entre as lamelas das argilas bentoníticas, fazendo com que elas tornem-se organofílicas.

Observou-se que as caracterizações indicam a presença das moléculas orgânicas do sal quaternário de amônio na estrutura da argila, bem como a afinidade das amostras tratadas com compostos orgânicos.

Verificou-se que o processo de organofilização foi mais eficaz na argila cálcica, sem tratamento de sodificação, uma vez que resultados mais interessantes foram observados nas caracterizações desta argila. Sendo assim, é possível obter argilas organofílicas através de argilas cálcicas, sem a necessidade de um pré-tratamento com compostos sódicos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LabCAB) pelo ambiente físico cedido para a pesquisa.

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande (PIBIC/UFCG).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) SOUZA SANTOS, P. de; **Ciência e tecnologia das argilas.** São Paulo:Edgard Blüncher, 1989, v, 1.

(2) SILVA, A. A.; **Contribuição ao estudo das bentonitas do Município de Boa Vista estado da Paraíba.** 2011. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica, São Paulo.

(3) TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A. A.; **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** Química Nova. Vol 32, n 3. São Paulo, 2009.

(4) PEREIRA, K. R. O.; **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba.** 2003. Dissertação (Mestrado). Campina Grande.

(5) SILVA, A. A.; KOZIEVITCH, V. F. J.; TOFFOLI, S. M., FERREIRA, M. S.; RODRIGUES, M. G. F.; LIRA, H. L.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; **Preparação de análise do inchamento de argilas organofílicas em tolueno, óleo diesel e etanol partindo-se de bentonitas da Paraíba.** Univap, 2002.

(6) SILVA, A. A.; **Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água.** 2005. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

(7) VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas.** 1994. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

(8) CHOY, J. H., KWAK, S. Y., HAN, Y. S., KIM, B. W.; ***New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions.*** Materials Letters, 33, p. 143-147, 1997.

(9) GOPINATH, T. R.; CRUZ, V. C. A.; FREIRE, J. A. **Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba.** Revista de Geologia, 16, nº 1, p. 35-48, 2003.

(10) SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1979.

(11) RAMOS VIANNA, M. M. G.; 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, p. 1860-1871, São Paulo-SP, Brasil, 2002.

## COMPARATIVE STUDY OF ORGANOPHILIC CLAYS SYNTHESIS FROM A SODIC AND CALCIC BENTONIT CLAY

ABSTRACT

*Organophilic clays have been synthesized from natural sodic and calcic esmectites. The aim of this work is to evaluate the effect of clays organophilization without using the sodification process. Organophilic clays were synthesized using a sodic and a calcic clay. By the diffraction curves it was observed the basal distance increase on both samples, compared to the natural. The infrared region spectrums indicated the organic compounds presence in the treated samples. With the Foster swelling results it was observed that the treated samples acquired affinity with the gasoline, diesel and xylene and didn't acquire affinity with the kerosene. According to the adsorption test it was verified that the obtained sample from sodic clay showed gasoline adsorption capacity greater than the sample from calcic clay, and the opposite occurred for the diesel.*

*Key-words: bentonit, sodic clay, calic clay, sorbent.*