

ESTUDO DA SORÇÃO DE TENSOATIVO ORGÂNICO EM ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Silva, D.L. (1); Ferreira, H.S. (2); Silva, A.V. (3); Dutra, R. P. S. (4)

¹ Universidade Federal da Paraíba

² Universidade Federal da Paraíba

³ Universidade Federal da Paraíba

⁴ Universidade Federal da Paraíba

Universidade Federal da Paraíba /Centro de Tecnologia/Departamento de Engenharia de Materiais - Cidade Universitária, S/N – CEP 58051-900 – João Pessoa – Paraíba - Fone – 83 3216-7076

darciely_lin@hotmail.com; hebersivini@ig.com.br

RESUMO

As argilas bentoníticas, devido à imensa variedade de aplicações, são amplamente estudadas. Atualmente são crescentes os estudos sobre as argilas bentoníticas que são modificadas organicamente. Sendo o método que envolve a adição de tensoativos (sufactantes) iônicos ou não iônicos o mais estudado na síntese de argilas organofílicas, desta forma a síntese pode ser realizada de duas formas: por troca de íons (reação química de dupla troca), e íon-dípolo (moléculas orgânicas são adsorvidas na superfície da argila). Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo estudar o mecanismo de sorção de tensoativos iônicos e não iônicos na superfície de argilas bentoníticas tornado-as organofílicas. Os resultados dos experimentos de sorção foram obtidos através do ajuste de parâmetros de modelos matemáticos conhecidos aos dados experimentais, sendo o modelo linear e o de Freundlich os que mais se ajustaram as isotermas de sorção.

Palavras-chave: Argila organofílica, tensoativo, sorção.

INTRODUÇÃO

Argilas são materiais de origem geológica, constituídas por diversas partículas, sendo estas extremamente pequenas e muitas vezes cristalinas. Essas partículas minerais formam o que conhecemos como “argilominerais”⁽¹⁾.

As argilas esmectíticas são materiais compostos por um ou mais argilominerais esmectíticos, apresentam também em sua constituição alguns minerais com o

quartzo, cristobalita, feldspatos e micas⁽¹⁾. Sua estrutura é composta por unidades feitas de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumínio⁽²⁾.

Quando um material apresenta um alto teor de esmectita, costuma-se usar o termo bentonita para designar este material. A argila bentonítica, é predominantemente constituída pelo argilomineral montmorilonita. Pode-se chamar de bentonítica as argilas que são formadas a partir de rochas ou aquelas que são originadas de cinzas vulcânicas, que passaram por algumas transformações por milhões de anos⁽³⁾. Este termo foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica que foi encontrada nos Estados Unidos, quando houve uma descoberta de uma grande reserva desta argila⁽¹⁾.

As argilas organofílicas são obtidas pela troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, principalmente sal quaternários de amônio. Dessa forma, a superfície das lamelas individuais de argila torna-se hidrofóbica. A hidrofobização das lamelas também pode ser obtida pela adsorção de tensoativos não iônicos etoxilados sobre suas superfícies, via interação com os cátions interlamelares. A argila organofílica também pode ser sintetizada por meio de íon-dipolo, sendo que neste as moléculas orgânicas são fixadas por meio de interações mais fracas, como por exemplo, pontes de hidrogênio, porém não há reação química^(4,5). A argila bentonítica sódica passa de hidrofílica para organofílica quando seus cátions trocáveis são substituídos pelos cátions do tensoativo⁽⁶⁾.

As argilas organofílicas apresenta uma 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⁽⁷⁾.

Os argilominerais possuem diversas propriedades, uma das mais importantes é a carga superficial, ou as atividades química de suas superfícies, o que é consequência de um déficit de carga nos argilominerais, devido a uma combinação de defeitos de crescimento, substituições catiônicas e quebras de ligações no retículo cristalino. Desta forma são geradas superfícies internas e externas carregadas negativamente. Para que haja um equilíbrio de suas cargas, essas superfícies tendem a atrair moléculas polares e íons, podendo assim ocorrer interação com diversas substâncias como compostos orgânicos, inorgânicos e água^(8, 9, 10). A interação que ocorre com as diversas substâncias é conduzida por

processos de sorção, sendo um melhor termo que descreve a maneira pela qual ocorre a movimentação de um composto químico de uma fase e acumula-se em outra, por exemplo, o composto migra da fase líquida ou gasosa para a fase sólida⁽¹⁰⁾.

Denomina-se por isoterma de sorção a relação entre a massa de soluto adsorvido e concentração em equilíbrio. Desta forma inferi-se que uma isoterma de sorção descreve a relação da concentração de um soluto em duas fases, onde as mesmas estão separadas em equilíbrio a uma temperatura constante⁽¹²⁾. Segundo Giles et al. (1974) as isotermas de sorção apresentam inclinações iniciais diferentes, desta forma as isotermas podem ser classificadas em quatro formas, sendo estas: Isotherma do tipo S (em forma sigmoidal); Isotherma do tipo L (tipo Langmuir); Isotherma do tipo H (alta afinidade) e Isotherma do tipo C (partição constante). As isotermas de sorção ainda são subdivididas em quatro subgrupos como mostra a figura 1.

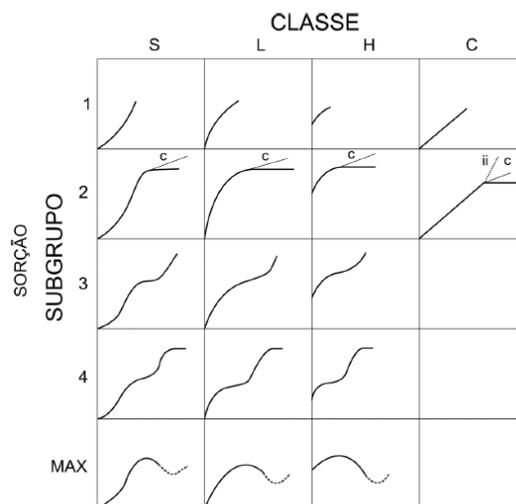


Figura 1. Classificação e subgrupos das isotermas de sorção. Fonte: GILES (1974).

Essas são isotermas que podem ser escritas matematicamente usando equações do tipo funções racionais que normalmente são quocientes de polinômios, compreendendo assim as equações de Langmuir, Langmuir-Two site, Brunauer-Emmett-Teller e a de Farley-Dzombakmorel. Normalmente as equações potenciais consideram funções de potências e contemplam as equações Freundlich, Geral de Langmuir-Freundlich, Geral de Freundlich, a Tóth, a de Redlich-Peterson e de Aranovich-Donhoue. Para representar isotermas de condições específicas, são usadas equações transcendentes⁽¹¹⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Argilas bentoníticas

No presente trabalho foram utilizadas argilas bentoníticas sódicas de origem nacional industrializadas a argila Bentongel e Brasgel do fabricante Bentonit União Nordeste, sendo ambas provenientes do município de Boa Vista-PB.

Tensoativo (surfactante)

O tensoativo utilizado no processo de síntese das argilas organofílicas foram o tensoativo iônico Praepagem WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% de matéria ativa derivado da empresa CLARIANT, localizada São Paulo, SP.

Caracterização das argilas bentoníticas

As amostras de argilas estudadas no presente trabalho foram caracterizadas física e mineralogicamente através dos seguintes métodos, Capacidade de Troca Catiônica (CTC), esta determinada pela técnica que envolve adsorção do azul de metileno como descrito em Ferreira et AL (1972), Difração de Raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (ATD).

Processo de organofilização

Para ambas as argilas o processo de preparação das dispersões foram realizados da mesma forma. Foi utilizado de 3,16-7,16% em peso da argila bentonítica, variando o teor de tensoativo de 30-45% em massa em relação ao teor de argila seca. Após a organofilização filtrou-se a dispersão em funil de Büchner, onde este estava acoplado a bomba à vácuo, após o processo de filtração as amostras de argilas organofílicas foram seca à 66°C.

Isotermas de sorção

O procedimento usado para o estudo da sorção foi o ensaio em lote, que consistiu na colocação de uma determinada massa de argila em contato e agitação contínua com soluções contendo quantidades crescente de tensoativo (30-45% em massa em relação ao teor de argila seca). A dispersão foi filtrada e a concentração de tensoativo adsorvido na superfície da argila foi determinada por meio da análise

termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (ATD). A quantidade de tensoativo adsorvido pela argila foi analisado usando a equação (A).

$$\frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot 100}{M} = S \quad (A)$$

Onde, S= massa de soluto adsorvido por unidade de massa do sólido ($\mu\text{g/g}$); C_0 = concentração inicial da solução (mg/L); C_e = concentração final da solução em equilíbrio (mg/L); V= Volume da solução que foi utilizada no experimento (L); M= Massa de sólido (g).

Um gráfico conhecido como isoterma de sorção foi obtido, colocando-se em um diagrama cartesiano onde respectivos valores de S (massa de soluto adsorvido por unidade de massa do sólido) e C_e (concentração final da solução em equilíbrio). A modelagem da sorção foi obtida através do ajuste de parâmetros de modelos matemáticos conhecidos aos dados experimentais, usando as seguintes equações:

Linear- este modelo prevê em concentrações infinitamente crescente a sorção do soluto e pode ser representado por:

$$K_d \cdot C_e = S \quad (B)$$

Onde K_d corresponde ao coeficiente de distribuição expresso pelo coeficiente angular da reta (L/g)

Freundlich- esta modelagem surgiu como uma alternativa para melhor representar os processos sorcivos que possuem uma forma curvilínea, quando plota-se o gráfico S x C_e , e pode ser representada pela seguinte equação:

$$K_f \cdot C_e^N = S \quad (C)$$

K_f corresponde ao coeficiente de partição de Freundlich (cm^3/g) e N é considerado como sendo o coeficiente exponencial de Freundlich, através do valor de N é possível especificar o tipo de sorção, pois quando $N > 1$ considera-se a sorção favorável, para $N < 1$ a sorção é dita desfavorável e quando $N = 1$ a sorção se torna igual ao modelo linear.

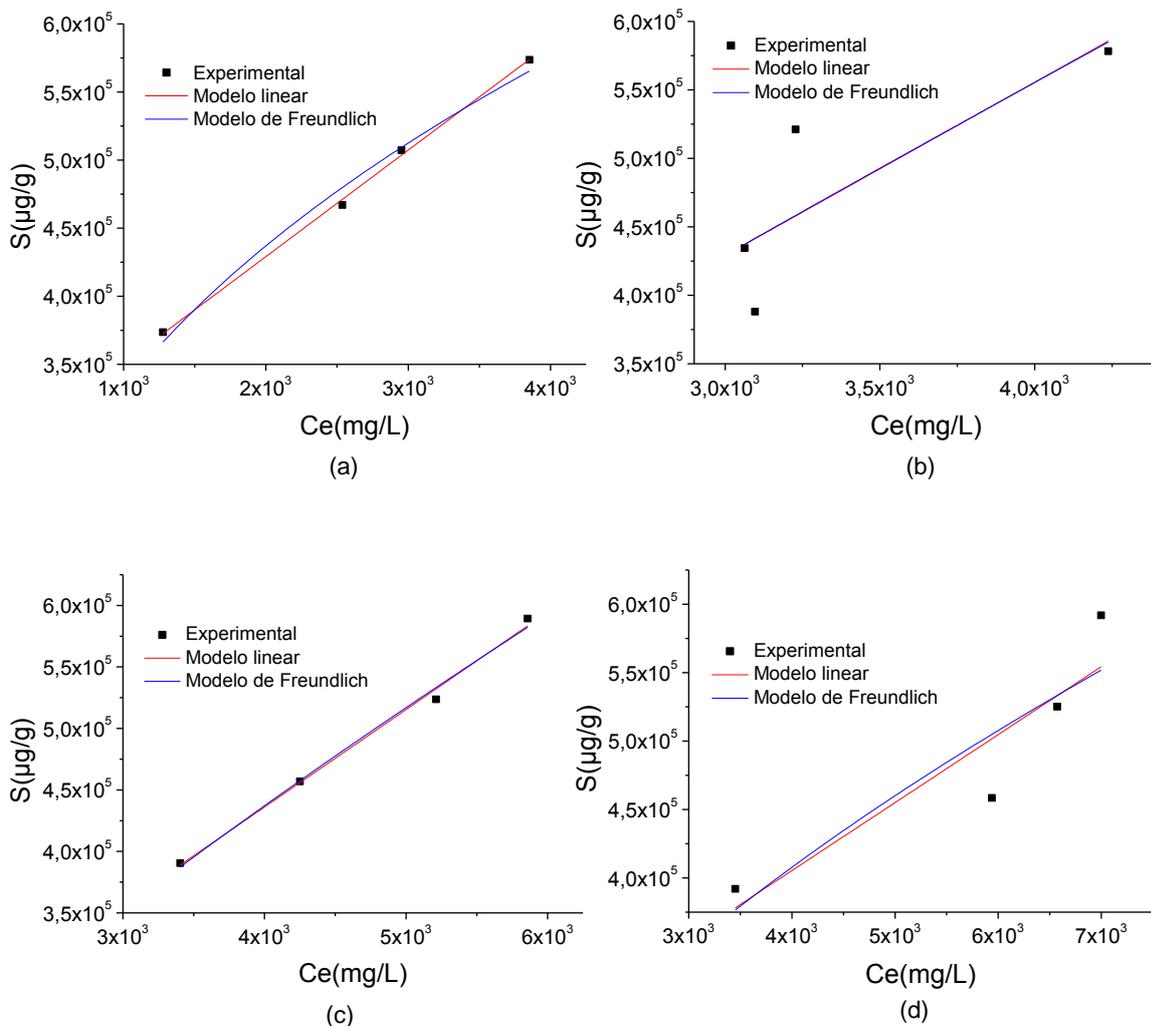
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atributos das argilas

De acordo com o método utilizado a CTC para a argila Bentongel foi de 83,499 mEq/100g e para a argila Brasgel foi de 83,983 mEq/100g. Vale salientar que ambas as argilas apresentam resultados bastante semelhantes entre si, e resultados satisfatórios quando comparados com das argilas esmectitas, pois estão dentro da faixa de CTC destas que varia de 80 a 150mEq/100g. Os resultados obtidos de Difração de Raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (ATD), não estão apresentados neste trabalho.

Isotermas de sorção

Na figura 2 estão representadas as isotermas de sorção da argila Bentongel com o tensoativo Praepagem (WB).



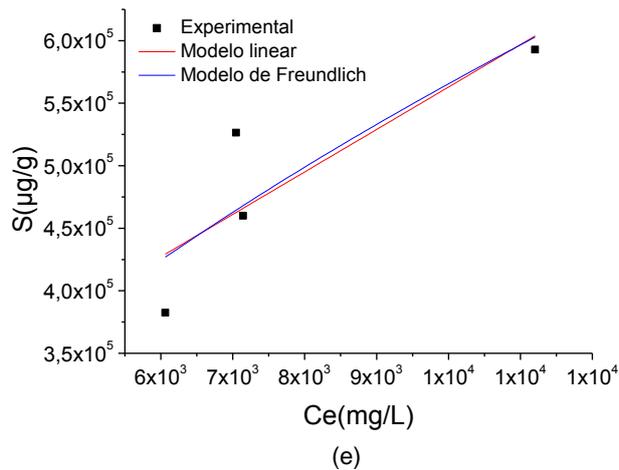


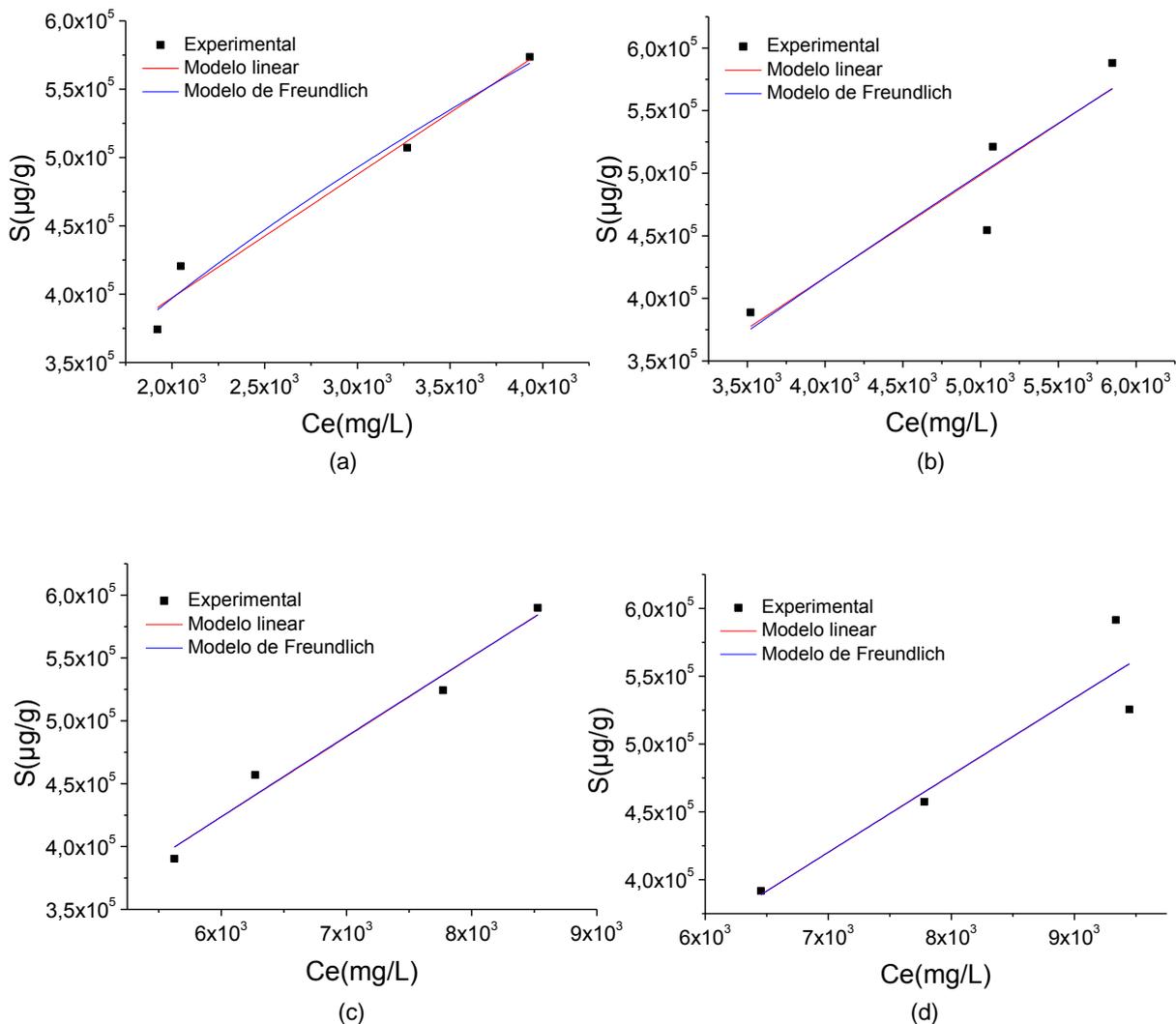
Figura 2. Isotermas de sorção do tensoativo Praepagem na argila (a) Bentongel de concentração 3,16%; (b) Bentongel de concentração 4,16%; (c) Bentongel de concentração 5,16%; (d) Bentongel de concentração 6,16%; (e) Bentongel de concentração 7,16%.

Ao analisar as isotermas de sorção experimentalmente e as representadas na figura 2 infere-se que elas são classificadas como isotermas do tipo L e C, como descrita por Giles (1974). Essa classificação comprova o previsto por Fagundes (2009), quando o mesmo afirma que materiais geológicos a classe L e C são muito usadas. De acordo com essa classificação foi selecionado o modelo linear e de Freundlich para suas representações e obtenção dos parâmetros de sorção que são mostrados na tabela 1. Observa-se que para ambas as concentrações de argila houve um aumento da sorção de tensoativo com a elevação da quantidade inicial do mesmo, porém de acordo com a CTC, a quantidade máxima de tensoativo que poderia ser sorvido na amostra não poderia ser superior a $3,194 \times 10^5 \mu\text{g/g}$.

Tabela 1. Parâmetros de sorção para a argila Bentongel obtidos pela equação linear e Freundlich

	3,16%	4,16%	5,16%	6,16%	7,16%
Bentongel					
Linear					
R ²	0,99774	0,52786	0,9925	0,76056	0,63211
K _d (L/g)	78,17249	126,47353	79,2406	49,66659	32,53305
Freundlich					
R ²	0,97934	0,52998	0,9896	0,72422	0,6582
K _f (L/g)	22053,43939	330,46297	860,93721	4600,93495	4001,0547
N	0,39291	0,89545	0,75114	0,54068	0,5376

Para as argilas Bentongel organofilizadas com o tensoativo Praepagem (WB), o modelo linear e Freundlich mostrou-se mais adequado, porém para as argilas de concentração 3,16%, 5,16% e 6,16% o valor do coeficiente de correlação (R^2) foi maior quando comparado com o do modelo de Freundlich. Já o modelo de Freundlich ajustou melhor para as argilas de concentração, 4,16 e 7,16%. Os valores de K_d e K_f são constantes relacionadas a capacidade de sorção, logo os valores em ordem crescente com relação as concentrações de argila são respectivamente $7,16\% < 6,16\% < 3,16\% < 5,16\% < 4,16\%$ e $4,16\% < 5,16\% < 7,16\% < 6,16\% < 3,16\%$. Os valores de N é uma constante adimensional relacionada a curvatura da isoterma, os valores para este parâmetro foram abaixo de 1, indicando que a sorção é desfavorável, isto é, na isoterma a curva se torna menos íngreme⁽¹⁵⁾. A figura 3 representa as isotermas de sorção da argila Brasgel com o tensoativo Praepagem (WB).



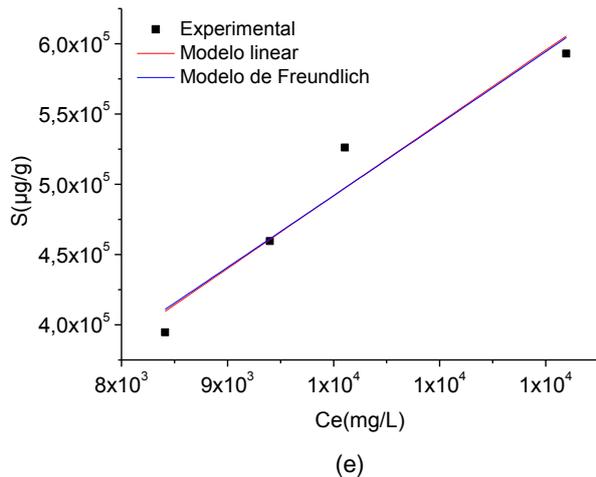


Figura 3. Isotermas de sorção do tensoativo Praepagem na argila (a) Brasgel de concentração 3,16%; (b) Brasgel de concentração 4,16%; (c) Brasgel de concentração 5,16%; (d) Brasgel de concentração 6,16%; (e) Brasgel de concentração 7,16%.

Semelhante aos resultados obtidos para a argila Bentongel, como já esperado por se tratar de um material geológico, as isotermas da argila Brasgel classificam-se como sendo do tipo L e C. Desta forma mais uma vez o modelo linear e o de Freundlich se adequaram bem aos dados experimentais. Para ambas as concentrações de argila houve um aumento da sorção de tensoativo com a elevação da quantidade inicial do mesmo, porém de acordo com a CTC, a quantidade máxima de tensoativo que poderia ser sorvido na amostra não poderia ser superior a $3,2 \times 10^5$ µg/g.

Os parâmetros desses modelos podem ser encontrados na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de sorção para a argila Brasgel obtidos pela equação linear e Freundlich

	3,16%	4,16%	5,16%	6,16%	7,16%
Brasgel					
Linear					
R ²	0,95947	0,79262	0,96446	0,8197	0,9167
K _d (L/g)	90,30788	81,73453	63,6803	56,83594	51,79759
Freundlich					
R ²	0,95916	0,78366	0,96473	0,81959	0,91516
K _f (L/g)	6914,36792	487,71811	149,90725	90,76391	34,60453
N	0,53287	0,81386	0,91347	0,95331	1,03818

Para a argila Brasgel os fatores de correlação indicam que o modelo linear representou de forma verídica a maioria dos dados experimentais, com exceção da argila de concentração 5,16%, onde o modelo que a representou melhor foi o de Freundlich. Para esta argila os valores das constantes K_d e K_f em ordem crescente com relação as concentrações de argila são respectivamente $7,16\% < 6,16\% < 5,16\% < 4,16\% < 3,16\%$ e $7,16\% < 6,16\% < 5,16\% < 4,16\% < 3,16\%$. Os valores de N também foram abaixo de 1, indicando que a sorção é desfavorável, isto é, na isoterma a curva se torna menos íngreme⁽¹⁵⁾, exceto para a argila de concentração 7,16%, que neste caso considera-se uma curvatura linear.

Analisando de forma geral todas as isortemas para ambas as argilas observa-se que a medida que se aumenta a concentração de tensoativo, a sorção do mesmo aumenta gradativamente, este fato contradiz o que a CTC nos informa, pois através da CTC, o limite máximo que a argila Bentongel e Brasgel é capaz de sorver são respectivamente, $3,194 \times 10^5 \mu\text{g/g}$ e $3,2 \times 10^5 \mu\text{g/g}$, porém observou-se que nos limites estudado a sorção máxima para ambas as argilas foi de $5,93 \times 10^5 \mu\text{g/g}$, isto pode está relacionado com a interação lateral entre o monômero adsorvido, o que resulta em agregação do tensoativo na superfície^(13,14).

Ao aplicar os modelos com os parâmetros obtidos para cada ensaio, foi possível verificar e determinar qual dos modelos foi mais bem ajustado aos experimentos.

Vale salientar que tanto para a argila Brasgel, quanto para a Bentongel, quando comparado os coeficientes de correlação do modelo linear e do Freundlich a diferença entres eles é mínima, diferenciando na maioria dos casos apenas na terceira e quarta casa decimal.

CONCLUSÕES

Ao aplicar os modelos matemáticos para obtenção dos devidos parâmetros, para cada ensaio, foi possível inferir que o modelo linear e Freundlich se ajustaram de forma verídica aos dados experimentais, sendo possível compreender que à medida que se aumenta a concentração de tensoativo mais este é sorvido por ambas as argilas que foram objetos de estudo na síntese de organofilização das argilas.

É importante ressaltar que de acordo com os estudos mostrados a capacidade de sorção das argilas podem ser superior aos determinados na CTC, fato este que depende de algumas propriedades características do tensoativo usado na síntese da argila organofílica adsorveram acima do seu limite determinado na CTC. Vale ressaltar que quando se aumenta muito a concentração de tensoativo na organofilização formam-se camadas de tensoativo na interface da argila e este fato dificulta o processo de moagem.

REFERÊNCIAS

1. SOUZA, P. S., **Tecnologia das Argilas**. 1ª Ed., São Paulo: Ed. da USP/Edgard Blucher Ltda, 1975.
2. CARDOSO, J. J. B., **Estudo do inchamento de bentonitas sódicas e avaliação do desempenho de inibidores pela difração de raios X**, Tese Apresentada ao Programa de Pós Graduação de Engenharia Nuclear, Abril, 2005
3. FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L., **CHARACTERIZAÇÃO DE UMA ARGILA BENTONITA DO NORDESTE, Anais do 50º Cong. Bras. de Química, Cuiabá, MT 2010.**
4. TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. Quim. Nova, v. 32, n. 3, 809-817, 2009.
5. FERREIRA, H. S., **Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos**, Tese Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Maio, 2009.
6. MENEZES, R.R.; JÚNIOR, M. M. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C., **Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba**. Cerâmica 54, 152-159, (2008)
7. SHENG, G. Y.; BOYD, S. A. **Clays and Clay Minerals**, 46, p. 10-17, 1998
8. VARZACACOU, N. N., **Interação de gasolina, benzeno, tolueno e xilenos com argilominerais esmectíticos da formação resende, bacia de São Paulo**, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica, 2009.
9. VARZACACOU apud VELDE, B.1995. **Origin and mineralogy of clays**. Springer-Verlag, Berlin, 334p.
10. VARZACACOU apud PARKER, A. & RAE, J. E. 1998. **Environmental Interaction of Clays. Clays and the Environment**. Springer-Verlag, Berlin, 271p.

11. FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETE, L. V. **Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil.** Revista Brasileira de Geociências, v. 39, no. 3, p. 494-506, 2009.
12. GILES, C.H.; SMITH, D.Y.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. ***Theoretical Journal of Colloid and Interface Science***, 47(3):755-765, 1974.
13. PARIA, S.; MANOHAR, C.; KHILAR, K. C. Kinetics of adsorption of anionic, cationic, and nonionic surfactants. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, 44, p. 3091-3098. 2005.
14. ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A.M. **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 25, n.1-2, p. 73-85, 2006.
15. VINHAL-FREITAS, I.C.; MALODONADO, A. C. D.; ALVARENGA, C. B.; CAMARGO, R.; WENDLING, B. **Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir.** Agropecuária Técnica, Areia, PB, v. 31, n. 2, 2010.

SORPTION STUDY OF ORGANIC IN SURFACTANTS ORGANOCLAYS

ABSTRACT

The bentonite clay, due to the immense variety of applications, are widely studied. Currently there are increasing studies on bentonitics which are organically modified. The method being which involves the addition of surfactants (sufactantes) ionic or nonionic the most studied the synthesis of organoclays, thus the synthesis can be performed in two ways: by ion exchange (chemical reaction double replacement), and ion-dipole (organic molecules are adsorbed on the surface of clay). Thus, the present work aims studied the mechanism of adsorption of ionic surfactants ionic and non-ionic surface of the bentonite clay rendered organophilic. The results of sorption experiments were obtained by adjusting the parameters of mathematical models known to the experimental data, being the linear and Freundlich the ones that set the sorption isotherms.

Keywords: organophilic clay, surfactant, sorption.