

UTILIZAÇÃO DO MÉTODO DIRETO NA ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA CHOCOLATE "A" COM SURFACTANTE ORGÂNICO

A. C. L. Patrício, ⁽¹⁾; A. B. Sousa, ⁽¹⁾; M. M. da Silva, ⁽¹⁾; M. G. F. Rodrigues, ⁽¹⁾;
H. M. Laborde, ⁽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

e-mail : cadigena@hotmail.com

RESUMO

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foi estudada a elaboração de argilas organofílicas através do método direto, partindo-se da argila natural Chocolate "A", utilizando o sal quaternário de amônio, cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen). As amostras obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios X(DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG) e Inchamento de Foster utilizando os solventes: gasolina, querosene e óleo diesel. Foi observado por meio dos resultados de DRX, IV e ATD/TG a efetiva intercalação dos sais quaternários de amônio entre os espaços interlamelares da argila. E através do teste de Inchamento de Foster a amostra tratada com o sal quaternário de amônio Dodigen apresentou afinidade com todos os solventes testados.

Palavras-chave: organofilização, argila chocolate "A", Dodigen, caracterização.

INTRODUÇÃO

Argilas proporcionam uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, adsorventes, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. ⁽¹⁻³⁾. Isso ocorre devido às atraentes propriedades que esses materiais apresentam como inchamento, adsorção, plasticidade, etc. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas. Essa modificação é uma área que tem

recebido bastante atenção, pois permite expandir os horizontes de aplicação das argilas, gerando novas aplicações ⁽⁴⁾.

No conceito atual, afirma-se que as argilas são compostas basicamente de partículas extremamente pequenas de um ou mais membros de um grupo de substâncias designado argilominerais, que são silicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio, contendo teores significativos de ferro, níquel, cromo e outros cátions na estrutura peculiar dos argilominerais que geram uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos ⁽²⁾.

Os sais quaternários de amônio são geralmente utilizados na transformação das argilas bentoníticas em organofílicas. Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de bentonitas sódicas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis ⁽⁵⁾.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar argilas organofílicas, a partir de argilas esmectíticas sódicas, em escala de laboratório, utilizando o sal orgânico Dodigen. Além disto, testar a eficiência da argila: argila Chocolate "A" natural e organofílica através do Teste de Inchamento de Foster utilizando diferentes solventes (gasolina, diesel e querosente).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e reagentes

- Argila Chocolate "A" - Bentonisa
- Sal quaternário de amônio (Dodigen) - Clariant
- Carbonato de Sódio (Na_2CO_3), Merck
- Agitador mecânico
- Balança analítica, Marte – Al 200 C
- Bomba a vácuo, Quimis – O 355 B
- Peneira (200 mesh), Endecotts

Métodos

Foi utilizada uma amostra de argila denominada Chocolate “A”. A argila foi desagregada, moída e passada em peneira ABNT N° 200. Foi sendo adicionada e sob agitação constante, até a obtenção de uma dispersão aquosa, após a dispersão o material permaneceu em constante agitação. Em seguida, foi acrescentada à dispersão, uma solução de carbonato de sódio concentrado a 20%, sob agitação constante e aquecimento até 95°C, tornando assim a amostra na forma mais sódica possível. Após a troca catiônica, foi acrescentado aos poucos o sal quaternário de amônio, após adição completa do sal agitou-se por 30 minutos. Depois da agitação a dispersão foi filtrada. Ao término da filtração, os sólidos obtidos foram seco em estufa a 60°C ± 5°C por 24 horas e caracterizado.

Difração de Raios X: Os materiais sintetizados obtidos foram passados em peneira ABNT n°200 (0,074mm) e prensados manualmente em porta amostra de alumínio, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do cobre (40kV/30mA); o modo de operação será o de tempo fixo, com tempo de permanência de 0,60 segundos e passo de 0,020. A interpretação será efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003), do pacote de dados do programa da Shimadzu.

Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV): A amostra foi submetida a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha. A caracterização foi realizada utilizando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, nos comprimentos de onda na faixa de 4000-400 cm⁻¹, com incrementos de 500 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

Análise térmica diferencial (DTA) e gravimétrica (TG): As análises termogravimétricas (TGA) e térmica diferencial (DTA) são bastante úteis em processos de produção de materiais cerâmicos para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem as transformações de fase, endotérmicas e exotérmicas. As curvas

térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60H, com razão de aquecimento de 5 °C/min e atmosfera de ar comprimido. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1200 °C e o padrão óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado.

Inchamento de Foster: O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0g de argila Brasgel organofílica em 50mL do solvente contido em proveta de 50mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Passado o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila. Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, foi realizado a 2ª leitura. Os solventes orgânicos testados foram: gasolina, querosene e óleo diesel comerciais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X

A Figura 1 apresenta os difratogramas da argila Chocolate “A” natural e organofílica com o sal quaternário de amônio Dodigen respectivamente.

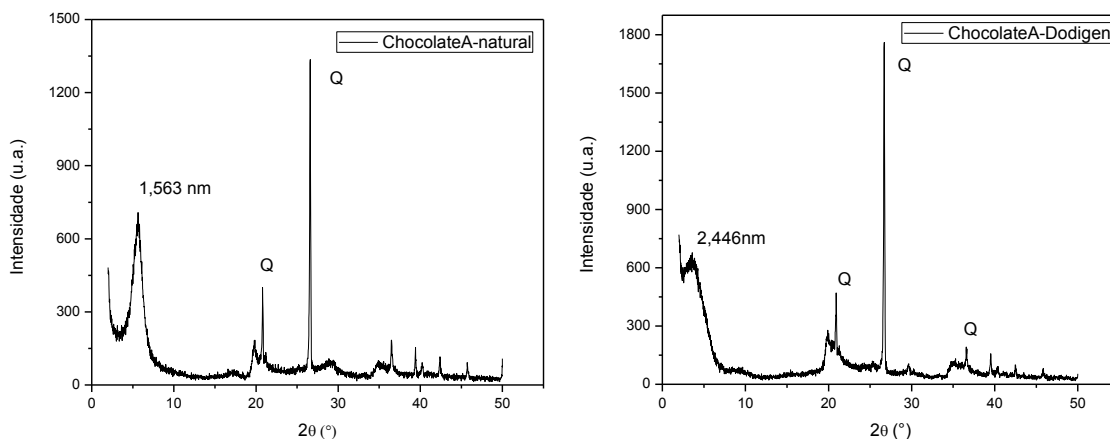


FIGURA 1: Difratograma da Amostra da Argila Chocolate “A” natural e organofílica com o sal Quaternário de Amônio Dodigen .

De acordo com a Figura 1 é possível verificar que a argila Chocolate “A” natural representa o grupo da esmectita onde o qual corresponde a distância basal (d_{001}) de 1,563 nm. Observa-se ainda, outros picos correspondentes ao

mineral não-esmectítico, o quartzo (Q). A Figura 1 mostra também que o tratamento da argila natural com o sal quaternário de amônio cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), houveram modificações significativas na distância basal, o que caracteriza a presença das moléculas dos cátions quaternários de amônio, além disso apresenta pico característico com distância basal(d_{001}) igual a 2,446 nm ⁽⁶⁾.

Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho da argila Chocolate “A” natural e tratada com o sal quaternário de amônio Dodigen, estão apresentados na Figuras 2.

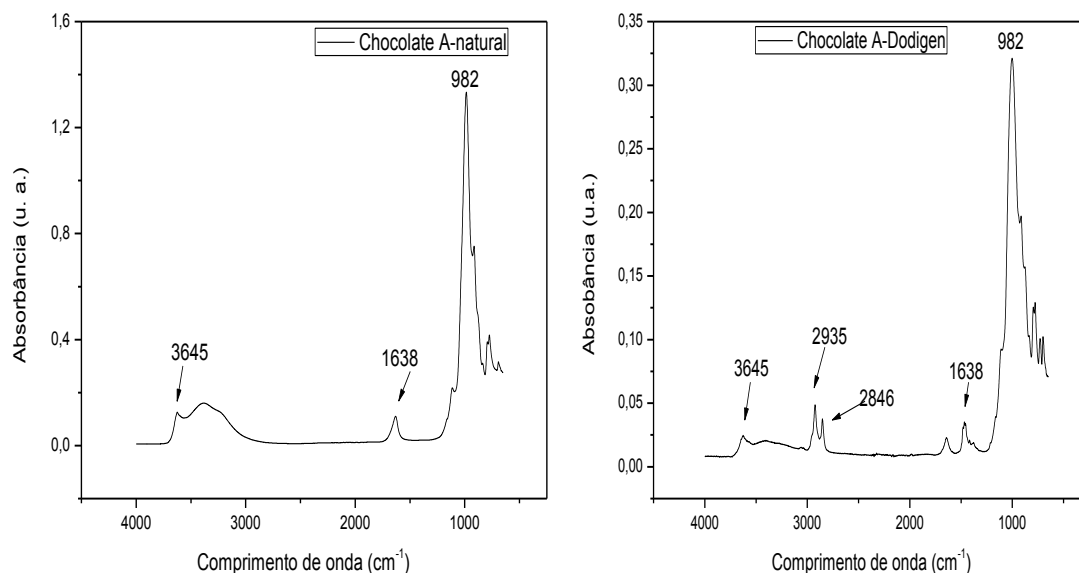


FIGURA 2: Espectro na Região do Infravermelho da Argila Chocolate “A” natural e tratada com o sal Quaternário de Amônio Dodigen.

Comparando os espectros de infravermelho presentes na figura 2 da argila natural com o da argila tratada com o sal quaternário de amônio Dodigen, observa-se que na argila tratada há presença de novas bandas correspondentes ao sal alquil amônio. As amostras apresentam bandas na região compreendida entre 3645cm^{-1} e 1638cm^{-1} , as quais são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila referente à água adsorvida na estrutura do material. Bandas de vibrações são observadas, para as amostras natural e organofilizada, na região em torno de 982 cm^{-1} correspondentes às camadas octaédricas de aluminossilicato da ligação Si-O-Si e das camadas tetraédricas de silicato ⁽⁷⁾.

Na amostra da argila organofílica, em 2935 cm^{-1} apareceu uma banda relativa às vibrações assimétricas de estiramento do grupo CH_2 e em 2846 cm^{-1} observa-se uma banda que faz referência as vibrações de estiramento simétrico do grupo CH_2 . A presença das bandas de absorção devido ao grupo, CH_2 referente ao sal orgânico ⁽⁸⁾, nos espectros infravermelhos da argila tratada evidencia a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila ⁽⁹⁻¹⁰⁾.

Análise térmica diferencial (DTA) e gravimétrica (TG):

Na Figura 3 e 4 são mostradas as curvas de Análise termodiferencial (DTA) e análise gravimétrica (TG) da amostra da argila Chocolate “A” natural e tratada com o sal quaternário de amônio Dodigen respectivamente.

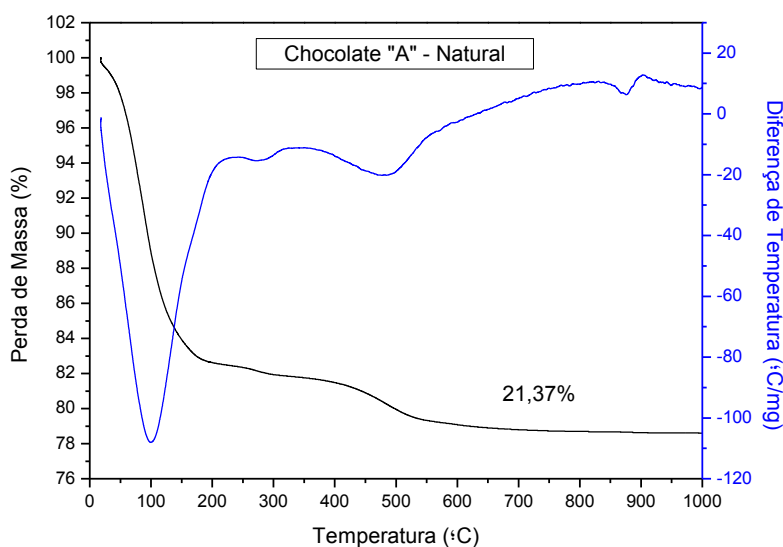


FIGURA 3: Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Chocolate “A” natural.

Observa-se através da figura 3 a curva DTA da argila Chocolate “A” natural um pico que ocorre entre 50°C e 140°C devido a perda de água livre, percebe-se também um pico entre 160°C e 344°C provavelmente devido à perda de matéria orgânica presentes na argila. Entre 400°C e 650°C verifica-se um pico que faz referência à perda de hidroxila estrutural. Diante do

exposto, a análise termogravimétrica para a amostra da argila Chocolate “A” natural, indica visivelmente uma perda total de massa de 21,37%.

A Figura 4 identifica as curvas DTA (Análise Térmica Diferencial) e TG (gravimétrica) da amostra da argila Chocolate “A” tratada com o sal quaternário de amônio cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen).

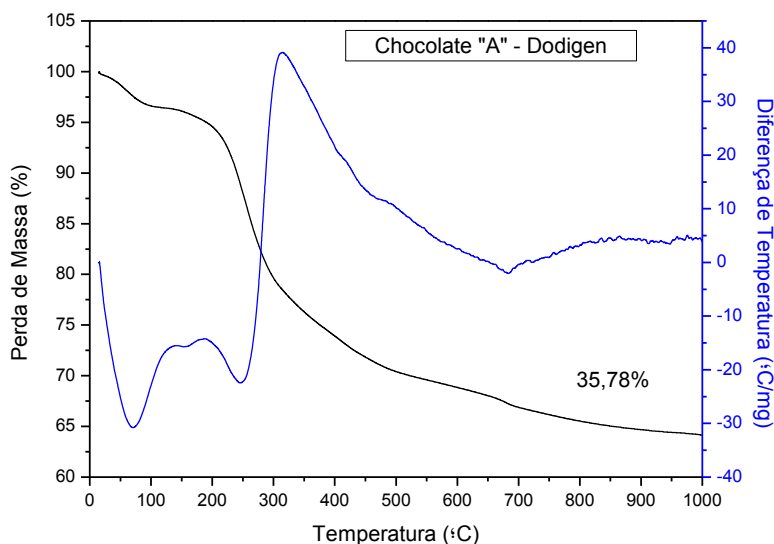


FIGURA 4: Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Chocolate “A” tratada com sal quaternário de amônio Dodigen.

Através da curva de Análise Térmica Diferencial apresentada na figura 4 da argila Chocolate “A” tratada com o sal quaternário de amônio Dodigen fica evidente a presença de um pico endotérmico que ocorre entre 33°C e 110°C, acompanhado pela perda de água livre, percebe-se ainda outro pico que ocorre entre 320°C e 450°C, atribuído à decomposição inicial do sal quaternário de amônio Dodigen. Na faixa entre 610°C e 800°C ocorre um pico onde o qual deve-se a decomposição final do sal orgânico. Através da análise termogravimétrica (TG) para a amostra organofílica com o sal quaternário de amônio Dodigen observa-se uma perda total de massa de 35,78%.

Inchamento de Foster:

Segundo Ramos Vianna *et al* 2002 recomenda-se as seguintes faixas (Tabela 1) para o teste de inchamento de Foster.

Tabela 1 - Considerações adotadas pelo LMPSol para o Inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não-inchamento	inferior a 2mL/g
Baixo	3 a 5mL/g
Médio	6 a 8mL/g
Alto	acima de 8mL/g

Fonte: VIANNA *et al.*,2002.

Os resultados referentes ao teste de Inchamento de Foster para a argila Chocolate "A" organofílica estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados do Inchamento de Foster.

Argila organofílica Chocolate "A"		
Solventes	S.A. (24h)	C.A. (48h)
GASOLINA	9	14
DIESEL	3	8
QUEROSENE	2	4

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, em relação à Tabela 1, observa-se que a amostra Chocolate "A" apresentou baixo inchamento no solvente Diesel e Querosene no sistema sem agitação. Também pode ser observado no sistema com agitação alto inchamento em gasolina e baixo inchamento em Querosene.

CONCLUSÕES

O processo de organofilização à que a argila Chocolate "A" foi submetida mostrou:

Mudanças significativas nos valores das distâncias interplanares da esmectita, observadas a partir da Difração de Raios X.

O difratograma de Raios X da argila Chocolate "A" natural apresentou distância basal de 1,563 nm., a amostra tratada com a incorporação do sal Dodigen, o valor da distância aumenta para 2,446 nm, confirmando assim a eficiência da intercalação do sal quaternário de amônio.

Os resultados referentes à espectroscopia na região do infravermelho para as amostras natural e organofílica comprovaram a intercalação do sal na estrutura da argila através do aparecimento de bandas características da ligação orgânica CH₂ do sal quaternários de amônio, além disso, as curvas

mostram a mudança do caráter hidrofílica da argila natural para hidrofóbico nas argilas organofílicas.

A combinação de técnicas (DRX e IV) comprovou que o sal quaternário de amônio (Dodigen), foi intercalado na amostra da argila Chocolate “A” foi observado o surgimento de bandas referentes ao grupo orgânico do sal.

As análises térmicas (DTA/TG) referentes às amostras da argila evidenciaram transformações térmicas características das argilas esmectíticas (sem tratamento e organofílica).

Os resultados de análises Termogravimétricas (TG) apontam que a argila sofreu uma perda de massa durante o processo de aquecimento. Essa referida perda de massa é bastante evidenciada para a argila organofílica, relativo à queima da matéria orgânica, presente na estrutura da argila organofílica.

Através das perdas de massa observadas nas primeiras inflexões (perda de água livre) presentes nas curvas de TG para a argila natural e organofílica, foi possível verificar a redução do caráter hidrofílico para a argila organofílica.

E através do teste de Inchamento de Foster a amostra tratada com o sal quaternário de amônio Dodigen apresentou grande afinidade com os compostos orgânicos independente do solvente utilizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pela concessão de bolsas e a Petrobras pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) CHAGAS A. P.; *Argilas: as essências da terra*, Editora Moderna, S. Paulo 1996.
- (2) SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, v. 1, 2a Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, 1989.
- (3) SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO E. V.; *Cerâmica* v.48, p.308, 2002.

- (4) PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cerâmica*, v.54, p. 213-226, 2008.
- (5) MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; SILVA, V. J. ; SILVA, F. M.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de argila organofílica a partir da argila verde-lodo in natura, 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Brasil.
- (6) XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Coll. Sci.*, v. 277, p. 116-120, 2004.
- (7) AKÇAY, M. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. *J. Coll. Interf. Sci.* v.280, p. 299- 304, 2004.
- (8) XI Y.; DING Z.; HE H.; FROST R. L. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochimica*, v. 61, p. 515-525, 2005.
- (9) RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Performance of organophilic clay as adsorbent in the oil/water separation process. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 4 n. 2, p. 49-58, 2010.
- (10) 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, p.1-8, 2007.
- (11) VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; DÍAZ, F. R. V. Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos. *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom)*, São Paulo-SP, p.1860 – 1871, 2002.

USING THE DIRECT METHOD IN CHOCOLATE CLAY organophilization "A" surfactant ORGANIC

ABSTRACT

During the development of this work, we studied the preparation of organoclays through direct method, starting from the natural clay Chocolate "A" using the quaternary ammonium salt, chloride, alkyl dimethyl benzyl ammonium (Dodigen). The samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy in the Region (IV), Gravimetric and Differential Thermal Analysis (DTA / TGA) and swelling of Foster using solvents, gasoline, kerosene and diesel. was observed by the results XRD, IR and DTA / TG effective intercalation of quaternary ammonium salts of the interlamellar spaces of the clay. and by Foster swelling test samples treated with the quaternary ammonium salt Dodigen showed affinity for all the solvents tested.

Keywords: organophilization, chocolate clay "A", Dodigen, characterization.